

学位論文 博士(工学)

レプリカ交換分子動力学シミュレーションによる
準一次元閉じ込め系の水の相挙動に関する研究

2018 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

野村 昂太郎

論文要旨

相転移現象は、科学から工学、ナノテクノロジーに至る多くの分野に浸透する普遍的な現象である。相転移現象のよく知られている例としては、水の凝固が挙げられる。水は、系の圧力と温度に応じて、18種類の固相と3種類のアモルファス相を呈することがこれまでに知られているが、さらにナノチューブやナノスリットなどのナノ細孔内に閉じ込められるとバルクには見られないさまざまな結晶相を呈することがわかっている。閉じ込め系における結晶相はチューブ直径やスリット幅などの細孔の特徴長さに応じて変わるほか、固液臨界現象や固相液相間の連続な転移が起こることが分子動力学シミュレーションから予測されている。空間的な制約を加えるだけで、バルクとは異なる性質を示し、細孔の特徴長さを変えることで物性をコントロールすることができる可能性をもつ閉じ込め系における物質の振る舞いは、基礎的な相挙動に関する物理の知識を広げるだけでなく、さまざまなナノデバイスへの応用を視野に、議論が重ねられてきた。温度・圧力に加え、特徴長さが次元に入る閉じ込め系においては、未だ十分にその相図がわかっているとは言えず、これを効率的に探索する方法は重要になる。

その候補の一つとして、レプリカ交換分子動力学法が挙げられる。レプリカ交換分子動力学法は、拡張アンサンブル法と呼ばれる手法の一つであり、温度や圧力条件の異なる複数の分子動力学シミュレーションを同時に行い、一定の間隔毎にその条件を交換しながらそれぞれの条件でのサンプリングを行っていく方法である。一度のシミュレーションで広い範囲の条件でサンプリングを行えるほか、通常の分子動力学シミュレーションよりも低温で準安定状態にとらわれにくいため比較的正しくサンプリングを行うことができる。また、得られたエネルギー・体積ヒストグラムから任意の条件での物理量や自由エネルギー平面などを計算できるという利点もある。

以上をふまえて、直径が 12.5 \AA のカーボンナノチューブ内に閉じ込められた水を対象に、レプリカ交換分子動力学シミュレーションを用いてその相挙動について研究を行った。本研究では、広範囲の温度・圧力範囲を探索する必要があったため、レプリカ交換分子動力学シミュレーションを Graphics Processing Unit(GPU) と呼ばれるアクセラレータに実装し、計算の高速化を図った。エンタルピーや比熱などの物理量の温度・圧力依存性を計算することで、六角柱型および七角柱型の準一次元氷と液体との相平衡条件を決定した。また、カーボンナノチューブの円筒軸方向の動径分布関数や半径方向の密度分布関数などの構造解析から、液体が六角柱氷の相に隔てられて、高密度と低密度の二つの液体相に分類できることを示した。さらに、先行研究で存在が予測されていた固液臨界点について、自由エネルギー表面計算と体積及びエントロピーの Challa-Landau-Binder パラメータの計算を行うことにより、改めて固液臨界点の決定を行った。また、中心が空洞の六角柱型の準一次元氷が、徐々に中心に水分子が詰まった構造に変化していくことを予測した。

Thesis Abstract

Phase transition is a fundamental ubiquitous phenomenon from science and engineering to nanotechnologies. The most popular examples of phase transition are freezing and boiling of water. It is known that water forms 18 crystalline and 3 amorphous phases. If water is confined to nano pore, such as nanotube and nanoslit, it freezes into various crystalline phases which are not shown in bulk. The structures of confined water change depending on characteristic length of nano pore, such as diameter of nanotube or width of nanoslit. As nano pores can serve as an indispensable tool to control characteristics of confined materials, the researches on the fundamental knowledge of confined system have been done in many research fields for many applications, however, the whole phase diagram of confined water is still not unveiled due to the wide phase diagram which has not only temperature and pressure but also characteristic length as an axis. An efficient method to search wide range of conditions is essential.

Replica-exchange method, an extended ensemble method, enables to sample wide phase space at many temperature-pressure conditions and to avoid the replicated systems getting trapped into metastable state for long time. In addition, physical properties which are difficult to calculate, such as free energy surface or entropy, can be computed with replica-exchange method.

In this thesis, I report the results of the replica-exchange molecular dynamics simulation of quasi-one-dimensional water inside carbon nanotube at the diameter of 12.5 Å. To perform the simulation over wide-range temperature and pressure region, graphics processing unit (GPU) was adopted to accelerate the simulation. The phase equilibrium condition among the quasi-one-dimensional hexagonal and heptagonal ice nanotubes and liquids was determined by computing the temperature and pressure dependence of physical quantities, such as enthalpy and specific heat. The radial distribution function along the cylindrical axis of carbon nanotube and density distribution function for radial direction indicate the presence of high-density and low-density liquid phases separated by the hexagonal ice nanotube solid phase. The solid-liquid critical point between heptagonal ice nanotube phase and liquid phase was determined by the calculation of free energy surface and Challa-Landau-Binder parameter of volume and entropy. The free energy surface calculation also showed the empty hexagonal ice nanotube gradually changes into partially filled hexagonal ice nanotube with the increase of pressure.

目次

第 1 章	緒言	1
1.1	分子動力学シミュレーションによる閉じ込め系の相転移現象の研究	1
1.2	GPU コンピューティングの概要と高速化の必要性	3
1.3	本研究の目的	4
1.4	本論文の構成	4
1.5	記号表	5
第 2 章	古典分子動力学シミュレーション	7
2.1	分子間相互作用の取り扱い	7
2.1.1	Lennard-Jones ポテンシャル	7
2.1.2	Coulomb ポテンシャル	8
2.1.3	スイッチング関数の適用	9
2.1.4	周期境界条件	9
2.1.5	水-壁ポテンシャル	10
2.1.6	分子モデル	12
2.2	時間積分と温度・圧力の制御方法	14
2.2.1	ミクロカノニカルアンサンブル (孤立系)	14
2.2.2	カノニカルアンサンブル (熱浴の導入)	19
2.2.3	等温等圧アンサンブル (圧力浴の導入)	24
2.2.4	運動量の凍結	28
2.3	物理量の計算	29
2.3.1	運動エネルギー	29
2.3.2	圧力	29
2.3.3	エンタルピー	30
2.3.4	比熱	30
2.3.5	動径分布関数	30
2.3.6	密度分布関数	31
2.3.7	平均二乗変位	31

2.3.8	準一次元系における氷の構造	31
第 3 章	レプリカ交換分子動力学シミュレーション	32
3.1	重み付きヒストグラム解析法	33
3.2	条件分布の最適化	36
3.3	自由エネルギー表面の計算	36
3.4	有限サイズ効果の検証	36
第 4 章	レプリカ交換分子動力学シミュレーションの高速化	38
4.1	CUDA プログラミング	38
4.2	レプリカ交換分子動力学シミュレーションの GPU 実装	39
4.3	分散環境での GPU の仮想化	39
4.4	準一次元系の水への最適化	42
第 5 章	バルクアルゴン系におけるコードの検証	44
5.1	背景	44
5.2	計算条件	45
5.3	結果と考察	45
5.4	計算速度	45
5.5	結論	48
第 6 章	カーボンナノチューブに閉じ込められた水の相挙動	52
6.1	シミュレーション条件	52
6.2	水モデルによる違い	55
6.3	2 種類の液体と固液等容点	57
6.3.1	物理量の温度圧力依存性	57
6.3.2	構造解析と拡散	58
6.3.3	自由エネルギー表面の計算	60
6.3.4	Challa-Landau-Binder パラメータの計算	62
6.4	固液臨界現象	64
6.4.1	物理量の温度圧力依存性	64
6.4.2	構造解析と拡散	65
6.4.3	自由エネルギー表面の計算	65
6.4.4	Challa-Landau-Binder パラメータの計算	66
6.5	INT(6,0) と INT(6,0)pf	66
6.5.1	物理量の温度圧力依存性	67
6.5.2	構造解析と拡散	67
6.5.3	自由エネルギー表面の計算	68

目次	iii
6.6 全体の相図	69
6.7 結論	71
第 7 章 結言	93
参考文献	97

表目次

1.1	記号表.	6
2.1	TIP3P, TIP4P, TIP5P 水モデルの各種パラメータ.	13
5.1	アルゴンのレプリカ交換 MD シミュレーションにおける初期条件の各レプリカ の温度.	46
5.2	DS-CUDA のサーバーノードの仕様.	49
5.3	DS-CUDA のクライアントノードの仕様.	49
6.1	レプリカ交換 MD シミュレーションに用いた設定.	53
6.2	準一次元閉じ込め系の水のレプリカ交換 MD シミュレーション毎の水モデル, 分子数, レプリカ数, 温度範囲, 圧力範囲.	54

目次

2.1	Lennard-Jones ポテンシャルの概形図.	8
2.2	$r_l \leq r \leq r_{\text{cut}}$ におけるスイッチング関数.	10
2.3	スイッチング関数を適用した Lennard-Jones ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルの概形図.	11
2.4	周期境界条件の概念図 (2 次元).	12
2.5	壁ポテンシャル計算.	13
2.6	水の慣性主軸のとり方.	14
4.1	レプリカ交換 MD シミュレーションの GPU への実装のイメージ図.	40
4.2	DS-CUDA の概念図.	41
4.3	準一次元系への最適化の概念図.	43
5.1	アルゴンのポテンシャルエネルギーの温度依存性.	47
5.2	バルクアルゴン流体のレプリカ交換 MD シミュレーションでの計算機構成概要.	50
5.3	1GPU でレプリカ数を変化させた際のレプリカ交換 MD シミュレーションの計算速度 (N=256).	50
5.4	レプリカ交換 MD シミュレーションの弱スケーリング性能.	51
6.1	$N = 210$ でのシミュレーション毎のレプリカの温度圧力条件.	53
6.2	$N = 420$ でのシミュレーション毎のレプリカの温度圧力条件.	56
6.3	$N = 630$ でのシミュレーション毎のレプリカの温度圧力条件.	57
6.4	$P = 100$ MPa での TIP3P, TIP4P および TIP5P 水モデルのエンタルピーの温度依存性.	58
6.5	$P = 100$ MPa での TIP3P, TIP4P および TIP5P 水モデルの体積の温度依存性.	59
6.6	$P = 100$ MPa での TIP3P, TIP4P および TIP5P 水モデルの定圧比熱の温度依存性.	60
6.7	$P = 100$ MPa, $T = 294.2$ K での TIP3P 水モデルにおける自由エネルギー表面.	61
6.8	$P = 100$ MPa, $T = 287.7$ K での TIP4P 水モデルにおける自由エネルギー表面.	62
6.9	$P = 100$ MPa, $T = 299.4$ K での TIP5P 水モデルにおける自由エネルギー表面.	63

6.10	$P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K でのエンタルピーの等温線.	64
6.11	$P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K でのポテンシャルエネルギーの等温線.	65
6.12	$P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での LJ ポテンシャルの等温線.	66
6.13	$P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での Coulomb ポテンシャルの等温線.	67
6.14	$P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での壁のポテンシャルの等温線.	68
6.15	$P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での体積の等温線.	69
6.16	$P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での定圧比熱の等温線.	70
6.17	$T = 279.2$ K, $P = 10$ MPa での低密度水 (相 1) の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の動径分布関数と (右) スナップショット. .	71
6.18	$T = 282.0$ K, $P = 528.6$ MPa での高密度水 (相 3) の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の動径分布関数と (右) スナップショット. .	72
6.19	$T = 276.8$ K, $P = 100$ MPa での六角柱型氷 (相 2) の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の動径分布関数と (右) スナップショット. .	73
6.20	低密度水 (LDL) の平均二乗変位.	73
6.21	高密度水 (HDL) の平均二乗変位.	74
6.22	六角柱型氷 (INT(6,0)) の平均二乗変位.	74
6.23	0.1 MPa $< P < 500$ MPa, 280 K $< T < 300$ K の相図.	75
6.24	$P = 100$ MPa での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図での位置. .	75
6.25	$P = 228$ MPa での (左) 自由エネルギー表面と (右) その相図上の位置.	76
6.26	$P = 400$ MPa での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図での位置. .	76
6.27	$P = 225.8$ MPa, $T = 295.0$ K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上の位置.	77
6.28	100 MPa $< P < 500$ MPa における有限サイズ効果の解析.	77
6.29	1.0 GPa $< P < 4.0$ GPa での $T = 340$ K, 350.0 K, 360.0 K, 370.0 K, 380.0 K, 383.3 K, 390.0 K でのエンタルピー.	78
6.30	1.0 GPa $< P < 4.0$ GPa での $T = 340$ K, 350.0 K, 360.0 K, 370.0 K, 380.0 K, 383.3 K, 390.0 K でのポテンシャルエネルギー	78
6.31	1.0 GPa $< P < 4.0$ GPa での $T = 340$ K, 350.0 K, 360.0 K, 370.0 K, 380.0 K, 383.3 K, 390.0 K での LJ ポテンシャル.	79

6.32	1.0 GPa < P < 4.0 GPa での $T = 340$ K, 350.0 K, 360.0 K, 370.0 K, 380.0 K, 383.3 K, 390.0 K での Coulomb ポテンシャル.	79
6.33	1.0 GPa < P < 4.0 GPa での $T = 340$ K, 350.0 K, 360.0 K, 370.0 K, 380.0 K, 383.3 K, 390.0 K での壁のポテンシャル.	80
6.34	1.0 GPa < P < 4.0 GPa での $T = 340$ K, 350.0 K, 360.0 K, 370.0 K, 380.0 K, 383.3 K, 390.0 K での体積.	80
6.35	1.0 GPa < P < 4.0 GPa での $T = 340$ K, 350.0 K, 360.0 K, 370.0 K, 380.0 K, 383.3 K, 390.0 K での等圧比熱.	81
6.36	$T = 281.2$ K, $P = 1000$ MPa での中心に水分子の詰まった七角柱氷の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の動径分布関数と (右) スナップショット.	81
6.37	$P = 1.00$ GPa, $T = 302.4$ K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置.	82
6.38	$P = 1.50$ GPa, $T = 339.3$ K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置.	82
6.39	$P = 2.00$ GPa, $T = 364.3$ K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置.	83
6.40	$P = 2.95$ GPa, $T = 383.3$ K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置.	83
6.41	1.0 GPa < P < 4.2 GPa における有限サイズ解析. 体積 (紫) とエントロピー (緑) の CLB パラメータ.	84
6.42	$P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K でのエンタルピー.	84
6.43	$P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K でのポテンシャルエネルギーの圧力依存性.	85
6.44	$P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での LJ ポテンシャルの圧力依存性.	85
6.45	$P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での Coulomb ポテンシャルの圧力依存性.	86
6.46	$P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での壁からのポテンシャルの圧力依存性.	86
6.47	$P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での体積.	87
6.48	$P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での等圧比熱.	87
6.49	$T = 276.8$ K, $P = 400$ MPa での部分的に水分子の詰まった六角柱型氷の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の酸素酸素間動径分布関数と (右) スナップショット.	88
6.50	部分的に中心に水分子が詰まった六角中型氷の (紫) 全ての分子, (緑) 中心部分の分子のみ, (水色) 六角柱部分の分子のみの平均二乗変位.	89

6.51	465 MPa, 240 K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置.	89
6.52	416.8 MPa, 260 K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置.	90
6.53	357 MPa, 280 K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置.	90
6.54	500 MPa, 260 K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置.	91
6.55	直径 12.5Å の CNT に閉じ込められた水の T - P 線図.	92

第 1 章

緒言

1.1 分子動力学シミュレーションによる閉じ込め系の相転移現象の研究

相転移現象は、科学から工学，ナノテクノロジーに至る多くの分野に浸透する普遍的な現象である．相転移現象のよく知られている例としては，水の凝固が挙げられる．水は，系の圧力と温度に応じて，18 種類の固相と 3 種類のアモルファス相を呈することがこれまでに知られている [1–12]．さらに，分子動力学 (MD) シミュレーションから二つの準安定液体相を含む過冷却条件下での水の異常な振る舞いが予測されているが [13–17]，これらの問題は未だに議論の対象となっている．

MD シミュレーションは Alder らの剛体球の相転移に関する研究 [18] に始まり，様々な相転移現象の研究に用いられてきたが，ナノスリットやカーボンナノチューブ (CNT) などのナノ細孔への閉じ込め系においても，実験に先駆けて細孔内の水が，温度や圧力に加えて特徴長さ (スリット幅や CNT の直径) に依存して様々な結晶相を呈することを予測してきた [19–22]．Koga らは，MD シミュレーションを用いて，平行平板 (スリット) ナノ細孔閉じ込め系において Nebraska ice (Nebraska はアメリカ先住民の言葉で平らな水の意) と呼ばれる準 2 次元型の氷 [23]，さらに，CNT のような準一次元系においても，多角柱型の存在を予測した [19, 24]．これらの氷は，後に実験でもその存在がたしかめられた [25, 26]．シミュレーションにおいても上記の他に螺旋型や，多角柱や螺旋の氷が 2 層以上になっている多層型の氷の存在が予測されている [20]．

上記の様に，空間的な制約を加えるだけで，バルクとは異なる性質を示し，細孔の特徴長さを変えることで物性をコントロールすることができる可能性をもつ閉じ込め系における物質の振る舞いを知ることは，基礎的な相挙動に関する物理だけでなく，さまざまなナノデバイスへの応用を視野に，議論が重ねられてきた [27]．近年の実験手法の進歩により，閉じ込め系において室温で水が氷に転移することが確認されたり [28]，単層の CNT を作成し内部の水の状態を検証することが可能になっているが [29]，閉じ込め系の研究において，分子の振る舞いを直接模擬することのできる MD シミュレーションが果たす役割は未だに大きい．

上記で述べてきた MD シミュレーションを用いた研究では、新たな安定相 (固相) を探索する場合、高温の液体相を初期条件に徐々に温度を下げていくことで新たな結晶構造や凝固点を決定している。MD シミュレーションにおける最安定構造の探索と相平衡条件の決定には、大きく二つの問題がある。一つは、MD シミュレーションで徐々に冷却していく手法では、低温域で系が準安定状態にとらわれてしまい、最安定な構造をサンプリングできていない可能性があるという問題である。もう一つは、相図の次元に、温度・圧力だけでなく閉じ込め系の特徴長さ (直径やスリット幅) が加わり、3 次元空間の広い範囲の条件で相図を予測するには、計算量が膨大になってしまう点である。Takaiwa らは大気圧条件下での様々な直径の CNT 内にできる氷の CNT 直径-温度の相図を MD シミュレーションによって描いた [21] が、パラメータに圧力も加えて、相図を予測するためには、効率の良い手段が求められる。

MD シミュレーションを用いた相平衡条件の推定方法としては、二相共存系のシミュレーション [30–34] や摂動法や熱力学積分法などの自由エネルギー計算 [35–39] が挙げられるが、いずれも相平衡条件を求めたい二つの相が既知である必要があり、あらかじめどのような相を呈するかわかっていない場合にはあまり適切な方法ではない。

これらの問題を解決する手段の一つとしてあげられるのがレプリカ交換法やマルチカノニカルアンサンブルに代表される拡張アンサンブル法がある。拡張アンサンブル法は、主に物理の磁性分野でモンテカルロシミュレーションの手法として開発され [40,41]、後にモンテカルロシミュレーションや MD シミュレーションへと拡張された [42,43]。通常のカノニカルアンサンブルや等温等圧アンサンブルの代わりに、拡張されたアンサンブルを用いてシミュレーションを行いサンプリングする手法である。例えば、レプリカ交換法では、複数の温度のカノニカルアンサンブルを一つの拡張系のアンサンブルとしてサンプリングを行う。拡張系に含まれる複数の系 (レプリカ) で温度を交換しながらシミュレーションを行うことにより、各レプリカは高温から低温をランダムウォークし、各温度での効率的なサンプリングを可能にする。マルチカノニカルアンサンブルシミュレーションでは、人工的に広いエネルギー空間でフラットな確率分布を作り、その確率分布に基づいてシミュレーションを行う。これらの手法では、シミュレーションから得られたエネルギーや体積などの系の状態を表す物理量のヒストグラムに再重法 [44,45] を用いることによって、任意の条件でのアンサンブルを求めることができる。等温等圧アンサンブルへの拡張 [43] も行われており、一度のシミュレーションから相図の温度・圧力の 2 次元空間を広く探索することができる。

拡張アンサンブル法の利点としては、効率的なサンプリングと準安定状態へのトラップが起こりにくいことが挙げられる。拡張アンサンブル法では、系が高温と低温の状態をランダムウォークするため、高温での高速な緩和と低温領域のサンプリングが繰り返される。そのため、低温領域においても効率良く広いエネルギー空間をサンプリングすることが可能となる。また、通常の冷却の MD シミュレーションにおいては、低温領域で準安定状態にトラップされてしまった場合、実現可能なシミュレーション時間内で準安定状態から抜け出すことは難しいが、拡張アンサンブル法を用いれば、ある系が一度低温で準安定状態にとらわれても、いずれ温度が上昇し緩和され、再び温度が下降すれば安定状態がサンプリングされる可能性がある。系がこのような温度の

上昇と下降を繰り返すことによりエネルギー空間を広く探索することが期待される。そのため、冷却の MD シミュレーションに比べて、準安定状態にとらわれにくく、最安定状態を探索しやすいという特徴がある。また、広い範囲のパラメータ空間 (温度や圧力) を一度に探索でき、自由エネルギーやエントロピーなどの計算することが難しい物理量も求めることができる。

Kaneko らは、拡張アンサンブル法的一种であるマルチバーリックマルチサーマルアンサンブルシミュレーションを準二次元閉じ込め系へと拡張し、これをナノスリット細孔内に閉じ込められた水の系に適用し [46]、さらに、自由エネルギー平面を描くことで液相と固相の間の自由エネルギー障壁の大きさを計算した [47]。Lu らは、準二次元閉じ込め系の水に一般化レプリカ交換法を適用し、この手法の一次相転移を扱う際の有効性を示した [48]。また、水の密度が大きくなると一次相転移が徐々に弱く変化することも示した。これらの結果は、密度に依存して一次相転移から連続な転移に変化するとする Han らの研究結果とも一致している [49]。近年、閉じ込め系において、分子シミュレーションによって一次相転移ではない連続な転移や固液臨界現象が起こることが予測されている [22, 49]。このような場合には、自由エネルギー表面を計算して議論をすることが有効であると考えられるが、未だそのような事例はない。

1.2 GPU コンピューティングの概要と高速化の必要性

20 世紀後半、半導体の集積率が 18 ヶ月毎に 2 倍になるという「ムーアの法則」に従って CMOS LSI の微細化が進むことにより、計算機のパフォーマンスは飛躍的に進歩した。この時代には、主に微細化による動作速度の向上が性能向上に直結していた。2000 年代初め以降、大きくなった消費電力及びそれに伴うチップの発熱が原因となりプロセッサのクロック周波数が伸び悩んだ。近年のプロセッサの進化は、複数の演算器を並列に並べるマルチコア化と、一つのコアの中で演算器を複数並べて複数のデータに対して同じ演算を実行する SIMD 化によって牽引されてきた。一般に、プロセッサの消費電力はクロック周波数の 2 乗に比例して大きくなるため、同じコアや演算器を複数並べて低い周波数で動作させれば、同程度の消費電力でも性能向上を行うことができる。そのため、マルチコア化や SIMD 化は電力消費を抑えながら性能向上を行う上では適した方策であった。インテル社のプロセッサを例にしてみると、2004 年まではシングルコアのプロセッサの周波数を増加させることで性能の向上が行われてきたが、2005 年に登場したデュアルコアの Pentium プロセッサからコアは増加し続け、2018 年現在では最大で 28 コアの汎用プロセッサが販売されている。また、SIMD 幅 (いくつかのデータを一度に処理できるか) は 512 bit (倍精度浮動小数点演算で 8 個、単精度浮動小数点演算で 16 個のデータを処理できる) にも達している。

一方で、画像レンダリングのためのグラフィック用途の専用計算機であった Graphics Processing Unit (GPU) が、2000 年代後半から一般の計算にも利用され始めた。GPU は画像処理を高速化するために、高速なメモリを積み、上記の汎用なプロセッサに比べ単純で消費電力の低い多数の計算コアを低いクロック周波数で協調動作させており、一般の CPU に比べて高い理論ピーク性能、電力性能比、価格性能比を持っている。近年では、CUDA [50] や OpenCL [51]、

OpenACC [52], OpenMP [53] などの高級プログラミング言語の拡張をもちいることで、GPU に画像処理以外の一般の計算を行わせることができる。これを General Purpose GPU (GPGPU) と呼ぶ。GPGPU では、GPU で計算したい部分を上記の GPGPU 向けの言語で実装し、必要に応じて CPU 側から計算をオフロードして行われる。

分子動力学の分野では、Stone らの研究 [54] を始め、多くのプログラムがその高い演算性能を利用するために GPU へ実装されている。GROMACS [55] や Amber [56], LAMMPS [57] など、多数のユーザーを持つ高速な汎用 MD シミュレーションパッケージも GPU 版の開発が行われており、GPU の利用が進んでいる。

GPU はその性質上、数千から数万程度の並列数がなければ、その演算性能を十分に引き出すことは難しい。上記で挙げた従来の MD シミュレーションパッケージでは、数万原子以上の大きな系を対象に一つの MD シミュレーションに対して、計算時間の大部分を占める分子間の相互作用計算を GPU にオフロードして計算を行うのが一般的である。しかしながら、本研究で取り扱う系の大きさが数百から千原子程度と小さいため、従来の手法では GPU がその性能を発揮するために必要な並列度を満たすことができない。本研究で使用するレプリカ交換法は、複数の MD シミュレーションを同時に進める演算負荷が高いが並列性の高い手法であるため、複数の MD シミュレーションの全ての計算を一度に GPU にオフロードする実装を行うことで十分な並列数を満たす必要がある。レプリカ交換法を用いて、広い範囲の温度・圧力条件を探索する場合、レプリカの数が多くなるため、GPU とレプリカ交換法の組み合わせは有効であると考えられる。

1.3 本研究の目的

本研究では、

- GPU を用いてレプリカ交換 MD シミュレーションを高速化する
- 準一次元閉じ込め系の CNT 内の水にレプリカ交換 MD シミュレーションを適用し、その相挙動について解析を行う

ことを目的とする。

1.4 本論文の構成

2 章では、本研究を行う上で必要な MD シミュレーションに関する基本的な知識について触れ、3 章ではレプリカ交換法と計算条件の最適化、解析に用いる重み付きヒストグラム再重法について述べる。次に、4 章では計算を高速化するために行った GPU への実装方法や最適化の手法を説明し、5 章ではアルゴン流体を例に高速化を行ったレプリカ交換 MD シミュレーションコードの検証を行う。6 章でレプリカ交換 MD シミュレーションを準一次元閉じ込め系の水に適用した結果について議論し、以上を 7 章にまとめる。

1.5 記号表

本論文では断りが無い限り表 1.5 中の記号は特定の物理量を意味するものとする.

表 1.1 記号表.

記号	意味	単位
m	粒子の質量	g/mol
\mathbf{r}	座標 ($\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)^T$)	
\mathbf{p}	運動量 ($\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)^T$)	
\mathbf{v}	速度 ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$)	
\mathbf{q}	四元数で表された角度 ($\mathbf{q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)^T$)	
$\boldsymbol{\omega}$	角速度 ($\boldsymbol{\omega} = (\omega_x, \omega_y, \omega_z)^T$ もしくは $\boldsymbol{\omega} = (0, \omega_x, \omega_y, \omega_z)^T$)	
$\boldsymbol{\pi}$	角度 \mathbf{q} に共役な運動量 ($\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \mathbf{D} \mathbf{S}^T(\mathbf{q}) \boldsymbol{\pi}$)	
σ	長さの Lennard-Jones パラメータ	Å
ϵ	エネルギーの Lennard-Jones パラメータ	kJ/mol
q	電荷	e
k_B	ボルツマン定数	kJ/(mol · K))
N	系の分子数	-
K	運動エネルギー	kJ/mol
E	ポテンシャルエネルギー	kJ/mol
V	体積	Å ³
T	温度	K
β	逆温度 ($= 1/k_B T$)	(kJ/mol) ⁻¹
P	圧力	MPa
H	エンタルピー	kJ/mol
C_V	定積比熱	kJ/(mol · K)
C_P	定圧比熱	kJ/(mol · K)
A	Helmholtz の自由エネルギー	kJ/mol
G	Gibbs の自由エネルギー	kJ/mol
\mathcal{H}	ハミルトニアン	
Z	分配関数	
$\langle \dots \rangle$	\dots のアンサンブル平均	

第 2 章

古典分子動力学シミュレーション

古典 MD シミュレーションは、分子の運動の時間積分と分子間相互作用計算を繰り返すことで実行される。対象となる系の初期条件 (座標と速度) を決め、原子間の相互作用を定義すれば、分子の運動の軌跡を追うことでミクロな現象を捉え、統計力学的に整理することでマクロな系の物性を議論することができる。

本章では、MD シミュレーションの実行に必要な分子間相互作用の計算と温度や圧力を制御するための分子の時間積分、計算して得ることができる物理量について説明する。

2.1 分子間相互作用の取り扱い

古典 MD シミュレーションでは、原子を質点として扱い、定義された質点間の相互作用を計算することで時間積分を行う。本節では、本研究で用いた相互作用の定義、分子モデルなどについて説明する。

2.1.1 Lennard-Jones ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャルは、引力項と斥力項からなる。引力項はファンデルワールス力を、斥力項は電子雲の重なりによる反発力を現している。原子 i , j の間に働く Lennard-Jones ポテンシャルは、原子間距離 r_{ij} を用いて

$$E_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^q \right\} \quad (2.1.1)$$

と表される。ここで、 ϵ はポテンシャルの深さ、 σ は原子の大きさを表すパラメータである。電子雲の揺らぎによって生じる双極子-双極子間のポテンシャルは原子間距離の-6 乗に比例する [58] ため、MD シミュレーションにおいては、 $q = 6$ 、それにあわせて計算しやすくするために $p = 12$ とすることが多い。本研究でも、 $p = 12$, $q = 6$ とした 12-6 Lennard-Jones ポテンシャルを用いた。 r が小さい領域では $1/r^{12}$ の項が、 r が大きい領域では $1/r^6$ の項が支配的になる。またどちらの項も r が大きくなると急速に 0 に漸近するため、一定の距離 (3.0σ から 5.0σ

程度) でカットオフが適用されることが多い。

複数の分子種を扱う場合、本研究では、Lorentz-Berthelot 則を用いて 2 分子間の LJ パラメータを決定した。例えば、原子 A と原子 B の LJ パラメータがそれぞれ σ_A と ϵ_A 、 σ_B と ϵ_B だとすると、2 分子間の LJ パラメータ σ_{AB} と ϵ_{AB} は

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}, \quad (2.1.2)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (2.1.3)$$

となる。

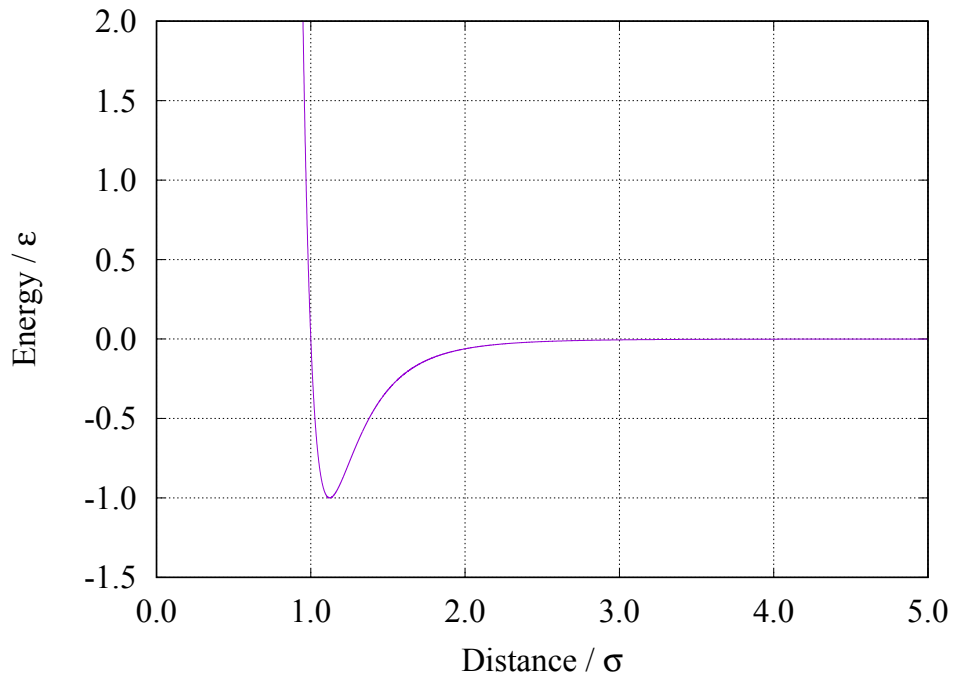


図 2.1 Lennard-Jones ポテンシャルの概形図. $r = \sigma$ でポテンシャルがゼロになり, $r = 2^{1/6}\sigma$ のときに極小値をとる. r が大きくなると急速に 0 に漸近するため, 3.5σ から 5.0σ 程度でカットオフされることが多い。

2.1.2 Coulomb ポテンシャル

MD シミュレーションでは、分子内の各原子または仮想サイトに点電荷を仮定する。点電荷同士のポテンシャルエネルギーは

$$E_{\text{Coulomb}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.1.4)$$

と表される。ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 q_i 、 q_j は粒子 i, j の点電荷の大きさである。前節の Lennard-Jones 相互作用と比較して、原子間距離 r に対してゆっくり減衰する関数であるため、

カットオフを適用することは望ましくない．そのため，長距離の相互作用を高速に計算するための手法として，周期境界条件では Ewald 法 [59] やその高速な解法である Particle Mesh Ewald (PME) 法 [60] 等が一般的に用いられている．準一次元閉じ込め系の水を取り扱う場合，後述のスイッチング関数を用いる場合が多いため，本研究でもそちらを採用している．

2.1.3 スイッチング関数の適用

本研究では，水分子間の相互作用を計算する際，カットオフ距離でポテンシャルエネルギーが不連続に変化しないように水分子間の重心間距離 r に応じたスイッチング関数 [61] を乗じた．原子間の相互作用ではなく，分子間の相互作用に対して重心間距離に応じてスイッチング関数が適用されていることに注意されたい．これにより，LJ 相互作用と Coulomb 相互作用は分子の重心間距離に応じてなめらかに 0 に減衰する．スイッチング関数は，スイッチング関数をかけ始める距離 r_l およびカットオフ距離 r_{cut} から以下の様に定義される．

$$f_{\text{sw}}(r) = \begin{cases} 1 & (r \leq r_l) \\ \frac{(r - r_{\text{cut}})^3 \{10(r - r_l)^2 - 5(r - r_l)(r - r_{\text{cut}}) + (r - r_{\text{cut}})^2\}}{(r_l - r_{\text{cut}})^5} & (r_l < r < r_{\text{cut}}) \\ 0 & (r_{\text{cut}} \leq r) \end{cases} \quad (2.1.5)$$

本研究では，水の相互作用を計算する際には， $r_{\text{cut}} = 8.655 \text{ \AA}$ ， $r_l = 6.655 \text{ \AA}$ を用いた．図 2.2 にスイッチング関数の概形及び，図 2.3 にスイッチング関数に乗じた LJ ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルの概形を示す．スイッチング関数は $r = r_l$ から緩やかに減少し， $r = r_{\text{cut}}$ で 0 になる．スイッチング関数に乗じたポテンシャルに関しては，LJ ポテンシャルは $r = r_l$ 付近ですでに 0 に漸近しておりあまり変化がないのに対し，Coulomb ポテンシャルではスイッチング関数に乗じたことによってポテンシャルが変化していることがわかる．ただし，ここでは重心と電荷の座標が同じ単原子分子の場合のポテンシャルを示している．

2.1.4 周期境界条件

MD シミュレーションで扱うことができる粒子の数は，世界最高クラスのスパコンを用いても数億から数兆原子程度である．この数はアボガドロ数 (10^{23} 程度) と比べても非常に小さく，シミュレーションを行う限られた粒子数の系をバルクとして扱うために，周期境界条件が用いられてきた．周期境界条件下では，系の周囲に等方的にコピーセルが存在すると仮定してシミュレーションを行う．立方体の系の一辺の長さを L とする．粒子が移動して系の境界 $[-L/2, L/2)$ から出るとき，反対側の境界からその粒子のコピーがコピーセルから系に入ってくる．このようにして系の粒子数は一定に保たれる．通常，プログラム上では，系が上限から出たときに粒子の座標から L を減じて，下限から出たときは L を加えることで実現される．カットオフ型の分子間相互作用を計算する場合は，コピーセルを含めてカットオフ半径内にある全ての粒子との相互作用を計算する．カットオフ半径が $L/2$ 以下の場合，コピーセル内の粒子を考慮する代わりに，座標のときと同様に粒子間の各軸方向の距離が $[-L/2, L/2)$ から外れる場合， L を減じるか加える

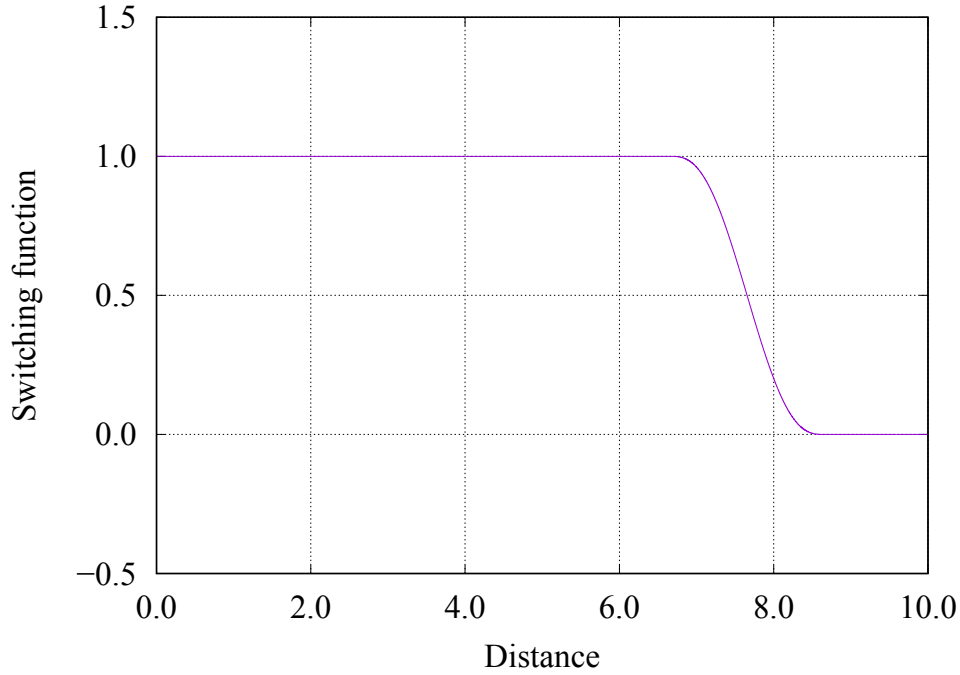


図 2.2 $r_l \leq r \leq r_{\text{cut}}$ におけるスイッチング関数.

ことによって、系とコピーセル内のコピー粒子の中で最も近い粒子との距離を計算することができる．準一次元系では円筒軸方向 (z 軸) にのみ周期境界条件を適用した．

本研究で用いられたプログラムでは、計算の高速化のため、粒子の座標を 32 bit 符号付き整数で表している． $[-L/2, L/2)$ の範囲が $[-2^{31}, 2^{31})$ に該当し、実際の座標からの変換は定数 $L/2^{32}$ をかけるだけである．整数値で座標を持つことの利点は、粒子が系の下限もしくは上限から系の外に出るような演算を行った場合や各軸方向の粒子間距離を計算する場合、アンダーフローもしくはオーバーフローを起こすため、自動的に周期境界条件が満たされる点である．特に、相互作用の計算を行う際の距離の計算において、周期境界条件を課す部分の計算を整数から浮動小数への変換と積算一回に減らすことができる．

2.1.5 水-壁ポテンシャル

本研究で行ったシミュレーション中では、CNT の炭素原子が無限の長さの円柱表面上に一様に分布していると仮定し、炭素原子と水分子の酸素原子の間に働く 12-6 Lennard-Jones ポテンシャルを積分することで、CNT を表現した．

円筒の中心が $O(0,0)$ にある z 方向に無限の長さを持つ半径 R の CNT 内に酸素原子が点 $A(r, 0, 0)$ にあるとき、円柱表面状の点 $B(R \cos \theta, R \sin \theta, z)$ にある炭素原子との距離 AB は

$$r_{AB} = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \theta + z^2} \quad (2.1.6)$$

となる．ここで、 θ は、点 B から下ろした垂線と点 A のある円筒の軸方向 (z 軸) に垂直な面の

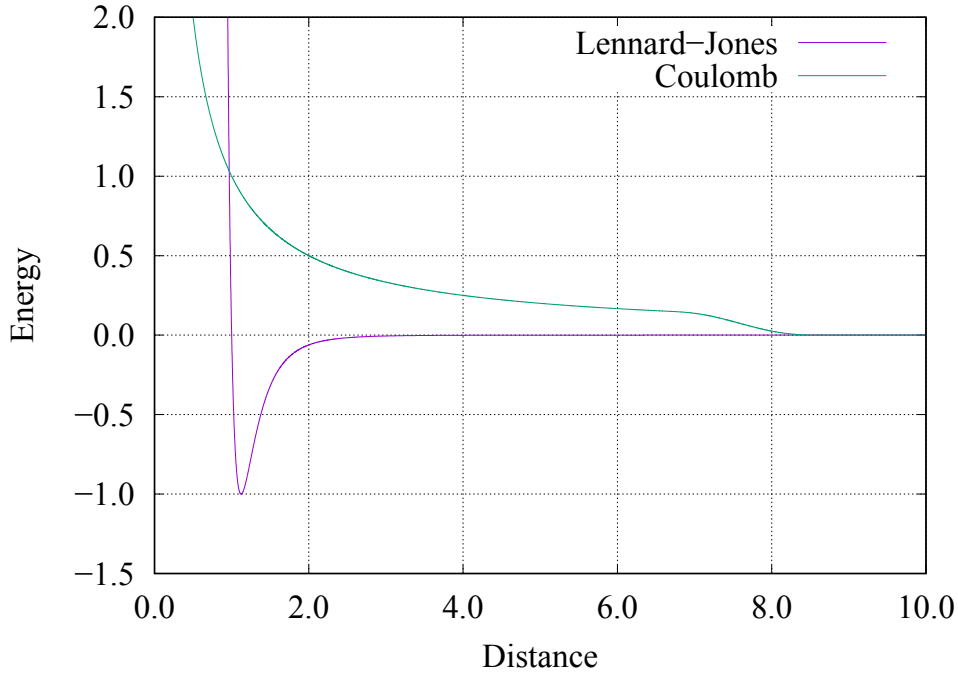


図 2.3 スイッチング関数を適用した Lennard-Jones ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルの概形図.

交点を C としたとき, 線分 OA と線分 OC のなす角度である. このとき, 酸素原子と炭素原子の面密度 ρ の CNT との間の Lennard-Jones ポテンシャルエネルギーは

$$E_{\text{wall}}(r) = \rho \int_{-\pi}^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{\infty} dz 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{\text{AB}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{\text{AB}}} \right)^6 \right\} \quad (2.1.7)$$

$$= 16\rho\epsilon\sigma^6 \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{\infty} dz \left\{ \frac{\sigma^6}{(z^2 + s^2)^6} - \frac{1}{(z^2 + s^2)^3} \right\} \quad (2.1.8)$$

$$= 16\rho\epsilon\sigma^6 \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\phi \frac{\rho}{\cos^2 \phi} \left\{ \frac{\sigma^6}{s^{12}(1 + \tan^2 \phi)^6} - \frac{1}{s^6(1 + \tan^2 \phi)^3} \right\} \quad (2.1.9)$$

$$= 16\rho\epsilon\sigma^6 \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\phi \left(\frac{\sigma^6}{s^{11}} \cos^{10} \phi - \frac{1}{s^5} \cos^4 \phi \right) \quad (2.1.10)$$

$$= \rho\epsilon\sigma^6 \int_0^{\pi} d\theta \left(\frac{63}{16} \frac{\sigma^6}{s^{11}} - 3 \frac{1}{s^5} \right) \quad (2.1.11)$$

となる. ここで式 (2.1.7) から式 (2.1.8), 式 (2.1.8) から式 (2.1.9) ではそれぞれ

$$s = \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \theta}, \quad (2.1.12)$$

$$z = s \tan \phi \quad \text{および} \quad dz = \frac{s}{\cos^2 \phi} d\phi \quad (2.1.13)$$

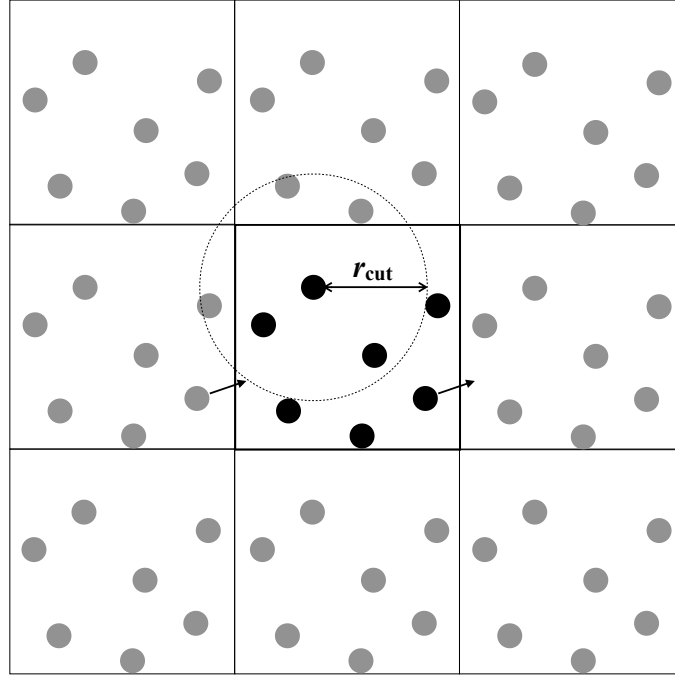


図 2.4 周期境界条件の概念図 (2 次元).

とした．また，式 (2.1.10) から式 (2.1.11) では，

$$\int_0^{\pi/2} \cos^n x = \begin{cases} \frac{\pi}{2} \frac{(n-1)!!}{n!!} & (n \text{ が偶数}) \\ \frac{(n-1)!!}{n!!} & (n \text{ が奇数}) \end{cases} \quad (2.1.14)$$

を用いた．ここで二重階乗 $!!$ は，

$$2n!! = 2n \cdot (2n-2) \cdot \dots \cdot 4 \cdot 2 \quad (2.1.15)$$

$$(2n+1)!! = (2n+1) \cdot (2n-1) \cdot \dots \cdot 3 \cdot 1 \quad (2.1.16)$$

である．最後に残った円筒方向の積分については， $d\theta$ を細かくとり，数値積分を行った．力については，計算された 2 点のポテンシャルエネルギーの傾きから求めている．プログラム上では，あらかじめ，0 から R までの r について，十分に細かい間隔でポテンシャルエネルギーを計算しておき，必要に応じて線形補間を行っている．

2.1.6 分子モデル

これまでに説明した分子間の LJ パラメータの σ と ϵ ，Coulomb ポテンシャルの電荷 q は，分子毎にその物質の物性を再現するような値が研究されてきた．特に水分子は，再現したい物性によって様々なモデルが提案されている [62–66]．本研究で用いた TIP3P，TIP4P，TIP5P のパ

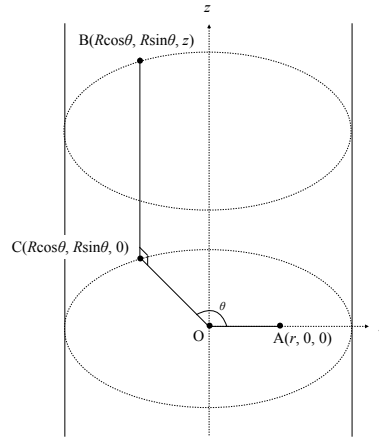


図 2.5 壁ポテンシャル計算.

表 2.1 TIP3P, TIP4P, TIP5P 水モデルの各種パラメータ.

水モデル	TIP3P	TIP4P	TIP5P
σ_O (Å)	3.1506	3.1537	3.1200
ϵ_O (kJ/mol)	0.6364	0.6485	0.6694
q_H (e)	0.4170	0.5200	0.2410
r_{OM} (Å)	-	0.9572	0.7000
θ_{HOH} (rad)	104.52	104.52	104.52
θ_{MOM} (rad)	-	-	109.47

ラメータを表 2.1 に示す．水分子では，酸素だけの LJ ポテンシャルを計算し，Coulomb 力については酸素・水素共に計算を行う．ただし，TIP4P や TIP5P の 4 サイト，5 サイトモデルでは，酸素分子の電荷を酸素から少し離れた仮想サイト M(4 サイトの場合 1 つ，5 サイトの場合 2 つ) に配置する．仮想サイトは質量を持たず，酸素と水素の質量には， $m_O = 15.9994$ g/mol と $m_H = 1.00794$ g/mol を用いた．

本研究では，水分子を剛体として取り扱い，並進と回転の運動方程式を解くため，慣性モーメントを定義する必要がある．仮想サイトは質量をもたず，本研究で用いた水モデルでは，酸素原子と水素原子の相対座標は全て同じため，慣性モーメントは一致する．一般に，複数の粒子から構成される系の慣性モーメントは，

$$I = \sum_i \begin{pmatrix} m_i(y_i^2 + z_i^2) & -m_i x_i y_i & -m_i z_i x_i \\ -m_i x_i y_i & m_i(z_i^2 + x_i^2) & -m_i y_i z_i \\ -m_i z_i x_i & -m_i y_i z_i & m_i(x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix}. \quad (2.1.17)$$

このとき，図 2.6 のように重心を原点にして水の分子座標を慣性主軸にとると，慣性モーメント

を対角化できて,

$$I = \begin{pmatrix} m_O z_O^2 + 2m_H(y_H^2 + z_H^2) & 0 & 0 \\ 0 & m_O z_O^2 + 2m_H z_H^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2m_H y_H^2 \end{pmatrix} \quad (2.1.18)$$

となる.

CNT の炭素の LJ パラメータとしては, $\sigma_C = 3.400 \text{ \AA}$ と $\epsilon_C = 2.3834 \text{ kJ/mol}$ を用いた. また, CNT 表面の炭素原子の数密度としては $\rho_C = 0.38016 \text{ \AA}^{-2}$ を用いた. アルゴンのパラメータには, $\sigma_{Ar} = 3.405 \text{ \AA}$, $\epsilon_{Ar} = 0.9961 \text{ kJ/mol}$ を用いた.

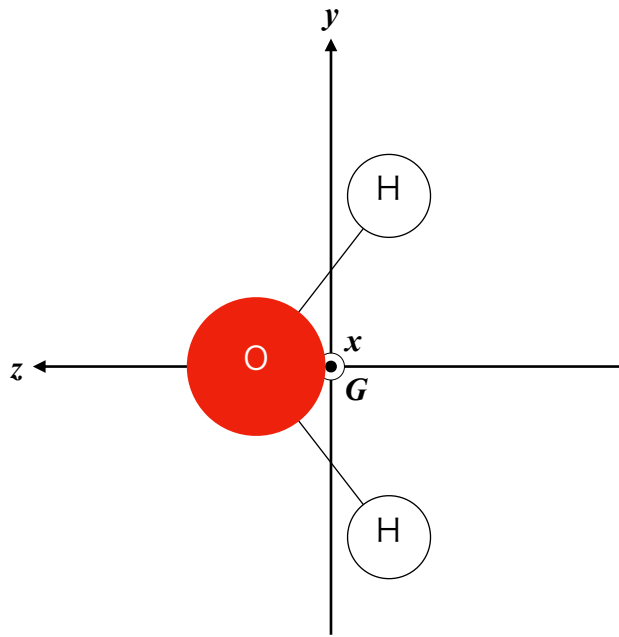


図 2.6 水の慣性主軸のとり方.

2.2 時間積分と温度・圧力の制御方法

本研究では, 水分子を剛体として取り扱い, 並進と回転の運動方程式を解くことで時間積分を行っている. 本節では, ミクロカノニカルアンサンブル (粒子数, 体積, 全エネルギー一定) から始め, カノニカル (粒子数, 温度, 体積一定) アンサンブル, 等温等圧 (粒子数, 温度, 圧力一定) アンサンブルの発生方法について紹介する. 詳細は Okumura らの論文 [67] を参照されたい.

2.2.1 ミクロカノニカルアンサンブル (孤立系)

粒子数 N , 体積 V , エネルギー E が一定のアンサンブルをミクロカノニカルアンサンブルという. ミクロカノニカルアンサンブルにある系は外界から作用の無い孤立系にあたる.

単原子分子の場合

ミクロカノニカルアンサンブルにおけるハミルトニアン \mathcal{H} は、粒子間の相互作用 U と運動エネルギー K で表される。

$$\mathcal{H}_{NVE}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = U(\mathbf{r}^N) + K(\mathbf{p}^N) = U(\mathbf{r}^N) + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i}. \quad (2.2.1)$$

\mathbf{r} と \mathbf{p} は互いに共役な変数なので、運動方程式は

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.2.2)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (2.2.3)$$

となる。

このとき、 \mathbf{r}^N と \mathbf{p}^N の関数で表される任意の物理量 A の時間発展は

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \mathcal{H}_{NVE}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial \mathcal{H}_{NVE}}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \\ &= \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{NVE}}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVE}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) \right] A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

となる。このとき、この方程式の形式解は時間発展演算子 $e^{D\Delta t}$ を用いて

$$A(t + \Delta t) = e^{D\Delta t} A(t) \quad (2.2.5)$$

とあらわせる。ただし、

$$D = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{NVE}}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVE}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right). \quad (2.2.6)$$

ハミルトニアンが、共役な変数それぞれの項に分かれている場合、時間発展演算子も二つに分けることができ、

$$\begin{aligned} D &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}_{NVE}}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}_{NVE}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial K}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \\ &= D_1 + D_2 \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

となる。 Trotter 分解を用いて全体の時間発展演算子を分解すると、

$$e^{D\Delta t} = e^{D_2\Delta t} e^{D_1\Delta t} e^{D_2\Delta t} + O(\Delta t^3) \quad (2.2.8)$$

となる． \mathbf{r}_i と \mathbf{p}_i の時間発展は D_1 と D_2 を用いて

$$\begin{aligned} e^{D_1 \Delta t} \mathbf{r}_i &= \left(1 + D_1 \Delta t + \frac{1}{2} D_1^2 \Delta t^2 + \cdots \right) \mathbf{r}_i \\ &= \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \Delta t, \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

$$\begin{aligned} e^{D_2 \Delta t} \mathbf{r}_i &= \left(1 + D_2 \Delta t + \frac{1}{2} D_2^2 \Delta t^2 + \cdots \right) \mathbf{r}_i \\ &= \mathbf{r}_i, \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

$$\begin{aligned} e^{D_1 \Delta t} \mathbf{p}_i &= \left(1 + D_1 \Delta t + \frac{1}{2} D_1^2 \Delta t^2 + \cdots \right) \mathbf{p}_i \\ &= \mathbf{p}_i, \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

$$\begin{aligned} e^{D_2 \Delta t} \mathbf{p}_i &= \left(1 + D_2 \Delta t + \frac{1}{2} D_2^2 \Delta t^2 + \cdots \right) \mathbf{p}_i \\ &= \mathbf{p}_i - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \Delta t \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

とあらわせる．したがって，式 (2.2.8) の近似を用いた場合，実際の \mathbf{r}_i と \mathbf{p} の時間 Δt 分の時間発展は

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i &\leftarrow \mathbf{p}_i + \mathbf{F}_i \frac{\Delta t}{2} \\ \mathbf{r}_i &\leftarrow \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \Delta t \\ \mathbf{p}_i &\leftarrow \mathbf{p}_i + \mathbf{F}_i \frac{\Delta t}{2} \end{aligned}$$

とすることで行われる (\leftarrow は代入を示す)．導かれた時間発展法は速度ベルレ法と呼ばれている．

この分解方法では時間反転対称性が保たれており，他の精度が高い時間発展法に比べると誤差の次数は低いものの，影のハミルトニアンと呼ばれる保存量が厳密に保存するため，時間発展を繰り返すことによる誤差が蓄積しにくいという利点がある．

剛体回転分子の場合

時間積分方法に入る前に，本節では剛体回転子の運動の記述方法について述べる．回転の自由度は3であるため，3つのオイラー角 (ϕ, θ, ψ) を用いれば全ての分子の回転を表現することができる．ここでは， z 軸を ϕ ($0 \leq \phi \leq 2\pi$)， x 軸を θ ($0 \leq \theta \leq 2\pi$)， z 軸を ψ ($0 \leq \psi \leq 2\pi$) 回転させるとする．このとき，ある原子の分子の慣性系での重心からの相対座標 \mathbf{r}^{mol} と系での絶対座標 \mathbf{r}^{sys} の関係は，分子の重心の絶対座標 \mathbf{R} を用いて，

$$\mathbf{r}^{\text{sys}} = \mathbf{R} + \mathbf{A} \mathbf{r}^{\text{mol}} \quad (2.2.13)$$

と表せる．ここで，回転行列 \mathbf{A} は，

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.2.14)$$

である。しかしながら、オイラー角を用いる場合、自由度が縮退する特異点の姿勢が存在する。それを避けるために本研究では四元数 [68] を用いた。オイラー角と四元数との関係は、

$$q_0 = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\cos\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right), \quad (2.2.15)$$

$$q_1 = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\cos\left(\frac{\phi - \psi}{2}\right), \quad (2.2.16)$$

$$q_2 = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\phi - \psi}{2}\right), \quad (2.2.17)$$

$$q_3 = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\sin\left(\frac{\phi + \psi}{2}\right) \quad (2.2.18)$$

である。四元数を用いた回転行列は、

$$\mathbf{A}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (2.2.19)$$

と表せる。

剛体分子系のミクロカノニカルアンサンブルでのハミルトニアンは、分子の並進と回転の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で表される。

$$H_{NVE} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^T \mathbf{p}_i}{2m} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{8} \boldsymbol{\pi}_i^T \mathbf{S}(\mathbf{q}_i) \mathbf{D}_i \mathbf{S}^T(\mathbf{q}_i) \boldsymbol{\pi}_i + E(\mathbf{r}^N, \mathbf{q}^N). \quad (2.2.20)$$

ここで、 \mathbf{q}_i は i 番目の分子の角度である。角度は四元数によって表される。

$$\mathbf{q}_i = (q_0, q_1, q_2, q_3)^T \quad (2.2.21)$$

また、行列 $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ は以下の様に表される。

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}) = \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix}. \quad (2.2.22)$$

$\boldsymbol{\pi}$ は分子の角度 \mathbf{q} の共役な運動量である。行列 \mathbf{D} は、分子の主慣性モーメント I_1, I_2, I_3 と任意の定数 I_0 からなる ($I_0 \rightarrow \infty$ のときに、正しい運動方程式を与える)。

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} I_0^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & I_1^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & I_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & I_3^{-1} \end{pmatrix}. \quad (2.2.23)$$

ここで、4次元の角運動量 $\boldsymbol{\omega} = (0, \omega_0, \omega_1, \omega_2)^T$ を導入する (ω_α は対応する軸の回転)。 $I_0 \rightarrow \infty$ の極限では、4次元の角運動量 $\boldsymbol{\omega}$ は $\boldsymbol{\pi}$ を用いて以下の様に表せる。

$$\boldsymbol{\omega}_i = \frac{1}{2} \mathbf{D} \mathbf{S}^T(\mathbf{q}_i) \boldsymbol{\pi}_i. \quad (2.2.24)$$

このとき、剛体回転分子の運動方程式は、

$$\frac{d\mathbf{q}}{dt} = \frac{1}{2}\mathbf{S}(\mathbf{q}_i)\boldsymbol{\omega}_i, \quad (2.2.25)$$

$$\mathbf{I}_i \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} = \mathbf{N}_i - \boldsymbol{\omega}_i \times (\mathbf{I}_i \boldsymbol{\omega}_i). \quad (2.2.26)$$

ここで、 \mathbf{N}_i は分子 i に働くトルクである。トルク \mathbf{N}_i はポテンシャルエネルギーの \mathbf{q}_i から得られて、

$$-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{q}_i} = 2\mathbf{S}(\mathbf{q}_i)\mathbf{N}_i. \quad (2.2.27)$$

このとき、

$$\mathbf{N}_i = \left(\sum_{\alpha \in i} \mathbf{r}_\alpha \cdot \mathbf{F}_\alpha, \sum_{\alpha \in i} \mathbf{r}_\alpha \times \mathbf{F}_\alpha \right). \quad (2.2.28)$$

シンプレクティック積分法を用いるため、ハミルトニアンを以下の5つに分解する。

$$H_{NVE0} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_0} (\boldsymbol{\pi}_i^T P_0 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.29)$$

$$H_{NVE1} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^T \mathbf{p}_i}{2m_i} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_1} (\boldsymbol{\pi}_i^T P_1 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.30)$$

$$H_{NVE2} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_2} (\boldsymbol{\pi}_i^T P_2 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.31)$$

$$H_{NVE3} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_3} (\boldsymbol{\pi}_i^T P_3 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.32)$$

$$H_{NVE4} = E(\mathbf{r}^{[N]}, \mathbf{q}^{[N]}). \quad (2.2.33)$$

ただし、

$$P_0 \mathbf{q}_i = (q_0, q_1, q_2, q_3)^T, \quad (2.2.34)$$

$$P_1 \mathbf{q}_i = (-q_1, q_0, q_3, -q_2)^T, \quad (2.2.35)$$

$$P_2 \mathbf{q}_i = (-q_2, -q_3, q_0, q_1)^T, \quad (2.2.36)$$

$$P_3 \mathbf{q}_i = (-q_3, -q_2, q_1, q_0)^T. \quad (2.2.37)$$

$I_0 \rightarrow \infty$ では H_{NVE0} は無視できるので、

$$\begin{aligned} \exp[D\Delta t] &= \exp\left[D_4 \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_3 \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_2 \frac{\Delta t}{2}\right] \exp[D_1 \Delta t] \\ &\quad \times \exp\left[D_2 \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_3 \frac{\Delta t}{2}\right] \exp\left[D_4 \frac{\Delta t}{2}\right] + O(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (2.2.38)$$

とすると、このとき、時間発展演算子 D_1 , D_2 , D_3 , D_4 は,

$$\begin{aligned} D_1 &= \sum_{i=0}^N \left(\frac{\partial H_{NVE1}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial H_{NVE1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) + \sum_{i=0}^N \left(\frac{\partial H_{NVE1}}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial H_{NVE1}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \right) \\ &= \sum_{i=0}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=0}^N \frac{1}{4I_1} (\boldsymbol{\pi}^T P_1 \mathbf{q}_i)(P_1 \mathbf{q}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + \sum_{i=0}^N \frac{1}{4I_1} (\boldsymbol{\pi}^T P_1 \mathbf{q}_i)(P_1 \boldsymbol{\pi}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i}, \end{aligned} \quad (2.2.39)$$

$$\begin{aligned} D_2 &= \sum_{i=0}^N \left(\frac{\partial H_{NVE2}}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial H_{NVE2}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \right) \\ &= \sum_{i=0}^N \frac{1}{4I_2} (\boldsymbol{\pi}^T P_2 \mathbf{q}_i)(P_2 \mathbf{q}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + \sum_{i=0}^N \frac{1}{4I_2} (\boldsymbol{\pi}^T P_2 \mathbf{q}_i)(P_2 \boldsymbol{\pi}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i}, \end{aligned} \quad (2.2.40)$$

$$\begin{aligned} D_3 &= \sum_{i=0}^N \left(\frac{\partial H_{NVE3}}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial H_{NVE3}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \right) \\ &= \sum_{i=0}^N \frac{1}{4I_3} (\boldsymbol{\pi}^T P_3 \mathbf{q}_i)(P_3 \mathbf{q}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + \sum_{i=0}^N \frac{1}{4I_3} (\boldsymbol{\pi}^T P_3 \mathbf{q}_i)(P_3 \boldsymbol{\pi}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i}, \end{aligned} \quad (2.2.41)$$

$$\begin{aligned} D_4 &= \sum_{i=0}^N \left(\frac{\partial H_{NVE4}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial H_{NVE4}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right) + \sum_{i=0}^N \left(\frac{\partial H_{NVE4}}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial H_{NVE4}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \right) \\ &= \sum_{i=0}^N \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \sum_{i=0}^N (2S(\mathbf{q}_i)N_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \end{aligned} \quad (2.2.42)$$

となる。このとき、 D_1 から D_3 には、共役な変数の組 \mathbf{q} と $\boldsymbol{\pi}$ が存在するが、それぞれの変数の時間発展演算子は、

$$\exp[D_k \Delta t] \mathbf{q}_i = \cos(\zeta_{ik} \Delta t) \mathbf{q}_i + \sin(\zeta_{ik} \Delta t) P_k \mathbf{q}_i \quad (2.2.43)$$

$$\exp[D_k \Delta t] \boldsymbol{\pi}_i = \cos(\zeta_{ik} \Delta t) \boldsymbol{\pi}_i + \sin(\zeta_{ik} \Delta t) P_k \boldsymbol{\pi}_i \quad (2.2.44)$$

となる ($k = 1, 2, 3$)。ただし、

$$\zeta_{ik} = \frac{1}{4I_k} \boldsymbol{\pi}_i^T P_k \mathbf{q}_i. \quad (2.2.45)$$

2.2.2 カノニカルアンサンブル (熱浴の導入)

粒子数 N , 体積 V , 温度 T が一定のアンサンブルをカノニカルアンサンブルという。温度 T の巨大な熱浴に接している部分系にあたる。カノニカルアンサンブルでは、それぞれの微視的状态が現れる確率はボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ に従う。カノニカルアンサンブルでの状態密度 $n(E)$ を以下の様に定義する。

$$\int_E n(E') dE' = \Omega_{\text{tot}}. \quad (2.2.46)$$

ここで Ω_{tot} は熱浴と部分系全体の取り得る微視的状态の数である．このとき，系があるエネルギー E をとる確率は

$$P(E) = \frac{1}{Z(T)} n(E) e^{-\beta E} \quad (2.2.47)$$

となる． $Z(T)$ はカノニカルアンサンブルでの分配関数で

$$Z(T) = \int_E n(E') e^{-\beta E'} dE' \quad (2.2.48)$$

である．このとき，Helmoholtz の自由エネルギーは

$$F(T) = -k_B T \ln Z(T) \quad (2.2.49)$$

となる．

以下では，MD シミュレーション中で実際にどのように温度の制御が行われているかを示す．本研究では剛体回転分子のシミュレーションでは能勢-Poincaré 熱浴を用いた．

速度スケーリング法

シミュレーション中の瞬間温度 T は，系の運動エネルギー K から以下の様に決定される．

$$T = \frac{2K}{gNk_B}. \quad (2.2.50)$$

ここで， g は系の自由度 (単原子分子では 3，剛体回転分子では 6) である．

速度スケーリング法では，目的温度を T_{fix} としたとき，温度制御因子 s を以下のように設定する．一定の計算ステップごとに各分子の速度に (単原子分子では並進，剛体回転分子では並進・角速度の両方) に s をかけることで系の温度を目的の温度に強制的に修正することができる．

$$s = \sqrt{\frac{T_{\text{fix}}}{T}} \quad (2.2.51)$$

この方法は非平衡状態にあるような不安定な系に対しても有効に働くため，平衡化の初期段階に用いられる．しかし，正しくカノニカルアンサンブルを与えることが保証されていないため，通常の計算では次節以降に説明する能勢の熱浴などを用いる．後述のレプリカ交換法では瞬間的に温度を交換するために速度スケーリングを用いている．この場合，運動エネルギーから温度を計算するのではなく， T には交換後の温度を， T_{fix} には交換前の温度を用いる．

能勢の熱浴 (単原子分子の場合)

MD シミュレーションにおいて，能勢の方法 [69] を用いることでカノニカルアンサンブルを実現することができる．本研究では，単原子分子系において温度を制御するために能勢の方法を使用した．能勢の方法では，運動量 p_i と時間 t を

$$p_i = \frac{p'_i}{s}, \quad (2.2.52)$$

$$t = \frac{t'}{s} \quad (2.2.53)$$

のようにスケールすることで系の温度が一定に保たれるように制御する．単原子分子系での能勢の方法でのハミルトニアン H は以下の様に定義される．

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}) + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \log s \quad (2.2.54)$$

P_s は s に共役な運動量， Q は熱浴の質量にあたる変数である．ここで，ハミルトニアンを以下の3つに分割する．

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé1}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{2m_i s^2} + gk_B T_0 \log s \quad (2.2.55)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé2}} = U(\mathbf{r}) \quad (2.2.56)$$

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé3}} = \sum_{i=1}^N \frac{P_s^2}{2Q} \quad (2.2.57)$$

ミクロカノニカルアンサンブルの時と同様に，時間発展演算子を分割する．

$$\begin{aligned} D_1 &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé1}}}{\partial \mathbf{p}_i'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé1}}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i'} + \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé1}}}{\partial P_s} \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé1}}}{\partial s} \frac{\partial}{\partial P_s} \\ &= \frac{\mathbf{p}_i'}{m_i s^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i s^2} - gk_B T_0 \right) \frac{\partial}{\partial P_s}, \end{aligned} \quad (2.2.58)$$

$$\begin{aligned} D_2 &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé2}}}{\partial \mathbf{p}_i'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé2}}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i'} + \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé2}}}{\partial P_s} \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé2}}}{\partial s} \frac{\partial}{\partial P_s} \\ &= \sum_{i=1}^N -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i'} = \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i'}, \end{aligned} \quad (2.2.59)$$

$$\begin{aligned} D_3 &= \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé3}}}{\partial \mathbf{p}_i'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé3}}}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i'} + \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé3}}}{\partial P_s} \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé3}}}{\partial s} \frac{\partial}{\partial P_s} \\ &= \frac{P_s}{Q} \frac{\partial}{\partial s}. \end{aligned} \quad (2.2.60)$$

上記の部分時間発展演算子を用いて全体の時間発展演算子を分割すると

$$e^{D\Delta t} = e^{D_3 \Delta t^{\frac{1}{2}}} e^{D_2 \Delta t^{\frac{1}{2}}} e^{D_1 \Delta t} e^{D_2 \Delta t^{\frac{1}{2}}} e^{D_3 \Delta t^{\frac{1}{2}}} + O(\Delta t^3) \quad (2.2.61)$$

となる。したがって、時間 $\Delta t'$ に関する時間発展は以下の様になる。

$$s \leftarrow s + \frac{P_s}{Q} \frac{\Delta t'}{2} \quad (2.2.62)$$

$$\mathbf{p}'_i \leftarrow \mathbf{p}'_i + \mathbf{F}_i \frac{\Delta t'}{2} \quad (2.2.63)$$

$$\mathbf{r}_i \leftarrow \mathbf{r}_i + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \Delta t' \quad (2.2.64)$$

$$P_s \leftarrow P_s + \frac{1}{s} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i s^2} - g k_B T_0 \right) \Delta t' \quad (2.2.65)$$

$$\mathbf{p}'_i \leftarrow \mathbf{p}'_i + \mathbf{F}_i \frac{\Delta t'}{2} \quad (2.2.66)$$

$$s \leftarrow s + \frac{P_s}{Q} \frac{\Delta t'}{2} \quad (2.2.67)$$

このようにすることで、系の温度を設定値周りに制御しながら MD シミュレーションを行うことができる。

能勢-Poincaré 熱浴 (剛体回転分子の場合)

本研究では、剛体回転分子の温度を制御するために能勢-Poincaré 熱浴を使用した。剛体回転分子のシミュレーションにおいて、能勢-Poincaré 熱浴を用いる際の系のハミルトニアン \mathcal{H}_{NVT} は

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{NVT}} = s \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^T \mathbf{p}'_i}{2m s^2} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{8s^2} \boldsymbol{\pi}'_i{}^T \mathbf{S}(\mathbf{q}_i) \mathbf{D}_i \mathbf{S}^T(\mathbf{q}_i) \boldsymbol{\pi}'_i + E(\mathbf{r}^N, \mathbf{q}^N) \right. \\ \left. + \frac{P_s^2}{2Q} + g k_B T_0 \log s - \mathcal{H}_0 \right] \end{aligned} \quad (2.2.68)$$

である。ここで s , P_s , Q は、それぞれ温度制御のための変数、 s に共役な変数、 s に関連する熱浴の質量のような変数である。能勢-Poincaré 熱浴でも、能勢の熱浴と同様に s でスケールした運動量を用いる。

$$\mathbf{p}_i = \frac{\mathbf{p}'_i}{s}, \quad (2.2.69)$$

$$\boldsymbol{\pi}_i = \frac{\boldsymbol{\pi}'_i}{s}. \quad (2.2.70)$$

ミクロカノニカルアンサンブルの時と同様に、ハミルトニアンを6つに分けると

$$\mathcal{H}_{NVT0} = s \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_0 s^2} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_0 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.71)$$

$$\mathcal{H}_{NVT1} = s \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i^T \mathbf{p}'_i}{2m_i s^2} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_1 s^2} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_1 \mathbf{q}_i)^2 + g k_B T \log s - \mathcal{H}_0 \right], \quad (2.2.72)$$

$$\mathcal{H}_{NVT2} = s \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_2 s^2} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_2 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.73)$$

$$\mathcal{H}_{NVT3} = s \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_3 s^2} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_3 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.74)$$

$$\mathcal{H}_{NVT4} = s E(\mathbf{r}^{\{N\}}, \mathbf{q}^{\{N\}}), \quad (2.2.75)$$

$$\mathcal{H}_{NVT5} = s \frac{P_s^2}{2Q} \quad (2.2.76)$$

となる。このときの時間発展演算子は

$$\begin{aligned} D_1 &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{NVT1}}{\partial \mathbf{p}'_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'_i} \right) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{NVT1}}{\partial \boldsymbol{\pi}'_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT1}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}'_i} \right) \\ &\quad + \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT1}}{\partial P_s} \cdot \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT1}}{\partial s} \cdot \frac{\partial}{\partial P_s} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{4I_1} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_1 \mathbf{q}_i) (P_1 \mathbf{q}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{4I_1} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_1 \mathbf{q}_i) (P_1 \boldsymbol{\pi}'_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}'_i} \\ &\quad + \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i^T \mathbf{p}'_i}{2m_i s^2} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_1 s^2} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_1 \mathbf{q}_i)^2 - g k_B T \log s + \mathcal{H}_0 - g k_B T \right) \frac{\partial}{\partial P_s}, \end{aligned} \quad (2.2.77)$$

$$\begin{aligned} D_2 &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{NVT2}}{\partial \boldsymbol{\pi}'_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT2}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}'_i} \right) + \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT2}}{\partial P_s} \cdot \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT2}}{\partial s} \cdot \frac{\partial}{\partial P_s} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{4I_2} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_2 \mathbf{q}_i) (P_2 \mathbf{q}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{4I_2} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_2 \mathbf{q}_i) (P_2 \boldsymbol{\pi}'_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}'_i} \\ &\quad + \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_2 s^2} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_2 \mathbf{q}_i)^2 \right] \frac{\partial}{\partial P_s}, \end{aligned} \quad (2.2.78)$$

$$\begin{aligned} D_3 &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{NVT3}}{\partial \boldsymbol{\pi}'_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT3}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}'_i} \right) + \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT3}}{\partial P_s} \cdot \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT3}}{\partial s} \cdot \frac{\partial}{\partial P_s} \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{4I_3} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_3 \mathbf{q}_i) (P_3 \mathbf{q}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{4I_3} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_3 \mathbf{q}_i) (P_3 \boldsymbol{\pi}'_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}'_i} \\ &\quad + \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_3 s^2} (\boldsymbol{\pi}'_i^T P_3 \mathbf{q}_i)^2 \right] \frac{\partial}{\partial P_s}, \end{aligned} \quad (2.2.79)$$

$$\begin{aligned}
D_4 &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{NVT4}}{\partial \mathbf{p}'_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT4}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'_i} \right) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}_{NVT4}}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT4}}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} \right) \\
&\quad + \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT4}}{\partial P_s} \cdot \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT4}}{\partial s} \cdot \frac{\partial}{\partial P_s} \\
&= \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}'_i} + \sum_{i=1}^N (2\mathbf{S}(\mathbf{q}_i) \mathbf{N}_i) \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\pi}_i} - E(\mathbf{r}^{[N]}, \mathbf{q}^{[N]}) \frac{\partial}{\partial P_s}, \\
D_5 &= \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT5}}{\partial P_s} \cdot \frac{\partial}{\partial s} - \frac{\partial \mathcal{H}_{NVT5}}{\partial s} \cdot \frac{\partial}{\partial P_s} \\
&= s \frac{P_s}{Q} \cdot \frac{\partial}{\partial s} - \frac{P_s^2}{2Q} \cdot \frac{\partial}{\partial P_s}
\end{aligned} \tag{2.2.80}$$

となる．本研究において能勢-Poincaré 熱浴を用いたカノニカルアンサンブルのシミュレーションは行っていないため，時間発展については割愛する．

2.2.3 等温等圧アンサンブル (圧力浴の導入)

粒子数，圧力，温度 (NPT) が一定の統計集団を等温等圧アンサンブルと呼ぶ．能勢-Poincaré 熱浴に加え，圧力を制御するために Andersen の圧力浴を適用し，温度と圧力を制御することで等温等圧アンサンブルを実現する．Andersen の圧力浴では，系の体積を変化させることで圧力を制御する．立方体セルのシミュレーションでは，系の一辺の長さ $L = V^{1/3}$ で座標と運動量をスケールする．

$$r = L\tilde{r}, \tag{2.2.81}$$

$$p = \frac{\dot{p}}{sL} \tag{2.2.82}$$

能勢-Poincaré 熱浴と Andersen 圧力浴を用いる場合の系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{NPT} &= s \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^T \mathbf{p}'_i}{2ms^2V^{2/3}} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{8s^2} \boldsymbol{\pi}'_i{}^T \mathbf{S}(\mathbf{q}_i) \mathbf{D}_i \mathbf{S}^T(\mathbf{q}_i) \boldsymbol{\pi}'_i + E(\mathbf{r}'^N, \mathbf{q}^N, V) \right. \\
&\quad \left. + \frac{P_s^2}{2Q} + gk_B T_0 \ln s + \frac{P_V^2}{2W} + P_0 V - \mathcal{H}_0 \right]
\end{aligned} \tag{2.2.83}$$

である．ここで， P_V は体積に共役な運動量， W は圧力浴の質量である．温度制御の時と同様に，ハミルトニアンを6個に分割する．

$$\mathcal{H}_{NPT0} = s \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_0 s^2} (\pi_i^T P_0 q_i)^2, \quad (2.2.84)$$

$$\mathcal{H}_{NPT1} = s \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^T \mathbf{p}'_i}{2m_i s^2 V^{2/3}} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_1 s^2} (\pi_i^T P_1 q_i)^2 + g k_B T \log s - \mathcal{H}_0 \right], \quad (2.2.85)$$

$$\mathcal{H}_{NPT2} = s \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_2 s^2} (\pi_i^T P_2 q_i)^2, \quad (2.2.86)$$

$$\mathcal{H}_{NPT3} = s \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_3 s^2} (\pi_i^T P_3 q_i)^2, \quad (2.2.87)$$

$$\mathcal{H}_{NPT4} = s \frac{P_V^2}{2M} \quad (2.2.88)$$

$$\mathcal{H}_{NPT5} = s (E(\mathbf{r}'^{[N]}, \mathbf{q}^{[N]}) + P_0 V), \quad (2.2.89)$$

$$\mathcal{H}_{NPT6} = s \frac{P_s^2}{2Q} \quad (2.2.90)$$

分解したハミルトニアンにそれぞれ対応する時間発展演算子 D_1 から D_6 より，系の時間発展は以下の様に分解でき，2.2.2 節と同様に時間発展演算子を求めることができる．

$$e^{D\Delta t} = e^{D_6 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_5 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_4 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_3 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_1 \Delta t} e^{D_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_3 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_4 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_5 \frac{\Delta t}{2}} e^{D_6 \frac{\Delta t}{2}} + O(\Delta t^3). \quad (2.2.91)$$

準一次元系のシミュレーションでは，円筒軸方向の長さを制御することで，円筒軸方向の圧力 P_{zz} を制御する．したがって，立方体セルの場合とは違い，座標及び運動量は円筒軸方向 (z 方向) のみスケールされる．ここでは能勢-Poincaré 熱浴の s でスケールされた変数には' を，Andersen 圧力浴によってスケールされた変数にはアクセント記号の $\tilde{}$ をつけて表す．

$$\mathbf{r} = \{r_x, r_y, L_z \tilde{r}_z\}, \quad (2.2.92)$$

$$\mathbf{p} = \left\{ \frac{p'_x}{s}, \frac{p'_y}{s}, \frac{\tilde{p}'_z}{s L_z} \right\}, \quad (2.2.93)$$

$$\boldsymbol{\pi} = \frac{\boldsymbol{\pi}'}{s} \quad (2.2.94)$$

このときのハミルトニアンは，

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{NP_{zz}A_{xy}T} = s \left[\sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p'^2_{i,x} + p'^2_{i,y}}{2m_i s^2} + \frac{\tilde{p}'^2_{i,z}}{2m_i s^2 L_z^2} \right\} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{8s^2} \boldsymbol{\pi}'_i{}^T \mathbf{S}(\mathbf{q}_i) \mathbf{D}_i \mathbf{S}^T(\mathbf{q}_i) \boldsymbol{\pi}'_i \right. \\ \left. + E(\mathbf{r}'^N, \mathbf{q}^N, V) + \frac{P_s^2}{2Q} + g k_B T_0 \ln s + \frac{P_L^2}{2W} + P_0 A_{xy} L_z - \mathcal{H}_0 \right] \end{aligned} \quad (2.2.95)$$

と表される．ここで P_L は円筒軸方向の長さ L_z の共役な変数， $A_{xy} = \pi \left(R - \frac{\sigma_c}{2}\right)^2$ は円筒の有効体積部分の底面積である．立方体セルの時と同様にハミルトニアンを分割する．

$$\mathcal{H}_{NP_{zz}A_{xy}T0} = s \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_0 s^2} (\boldsymbol{\pi}_i^T P_0 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.96)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{NP_{zz}A_{xy}T1} = s \left[\sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p_{i,x}'^2 + p_{i,y}'^2}{2m_i s^2} + \frac{\tilde{p}_{i,z}'^2}{2m_i s^2 L_z^2} \right\} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_1 s^2} (\boldsymbol{\pi}_i'^T P_1 \mathbf{q}_i)^2 \right. \\ \left. + gk_B T \log s - \mathcal{H}_0 \right], \end{aligned} \quad (2.2.97)$$

$$\mathcal{H}_{NP_{zz}A_{xy}T2} = s \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_2 s^2} (\boldsymbol{\pi}_i'^T P_2 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.98)$$

$$\mathcal{H}_{NP_{zz}A_{xy}T3} = s \sum_{i=1}^N \frac{1}{8I_3 s^2} (\boldsymbol{\pi}_i'^T P_3 \mathbf{q}_i)^2, \quad (2.2.99)$$

$$\mathcal{H}_{NP_{zz}A_{xy}T4} = s \frac{P_L^2}{2M} \quad (2.2.100)$$

$$\mathcal{H}_{NP_{zz}A_{xy}T5} = s \left(E(\mathbf{r}'^{[N]}, \mathbf{q}^{[N]}) + P_0 A_{xy} L_z \right), \quad (2.2.101)$$

$$\mathcal{H}_{NP_{zz}A_{xy}T6} = s \frac{P_s^2}{2Q}. \quad (2.2.102)$$

このとき，時間刻み Δt に関する時間発展は

$$s \leftarrow s \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (2.2.103)$$

$$P_s \leftarrow P_s / \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (2.2.104)$$

$$p_{i,\alpha}' \leftarrow p_{i,\alpha}' + s F_{i,\alpha} \frac{\Delta t}{2} \quad (\alpha = x, y) \quad (2.2.105)$$

$$\tilde{p}_{i,z}' \leftarrow \tilde{p}_{i,z}' + s F_{i,z} L_z \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.106)$$

$$\boldsymbol{\pi}_i' \leftarrow \boldsymbol{\pi}_i' + 2s \mathbf{S}(\mathbf{q}_i) N_i \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.107)$$

$$P_s \leftarrow P_s - E(\mathbf{r}'^{[N]}, \mathbf{q}^{[N]}) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.108)$$

$$P_L \leftarrow P_L + s \left(\frac{1}{L_z} \sum_{i=1}^N F_{i,z} \cdot r_{i,z} - P_0 A_{xy} \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.109)$$

$$P_s \leftarrow P_s - \frac{P_L^2}{2W} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.110)$$

$$L_z \leftarrow L + s \frac{P_L}{W} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.111)$$

$$\xi_{i3} \leftarrow \frac{1}{4I_3 s} \boldsymbol{\pi}_i'^T \mathcal{P}_3 \mathbf{q}_i \quad (2.2.112)$$

$$\mathbf{q}'_i \leftarrow \cos\left(\xi_{i3} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathbf{q}'_i + \sin\left(\xi_{i3} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathcal{P}_3 \mathbf{q}'_i \quad (2.2.113)$$

$$\boldsymbol{\pi}'_i \leftarrow \cos\left(\xi_{i3} \frac{\Delta t}{2}\right) \boldsymbol{\pi}'_i + \sin\left(\xi_{i3} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathcal{P}_3 \boldsymbol{\pi}'_i \quad (2.2.114)$$

$$P_s \leftarrow P_s + \left(\sum_{i=1}^N 2I_3 \xi_{i3}^2 \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.115)$$

$$\xi_{i2} \leftarrow \frac{1}{4I_2 s} \boldsymbol{\pi}_i'^T \mathcal{P}_2 \mathbf{q}_i \quad (2.2.116)$$

$$\mathbf{q}'_i \leftarrow \cos\left(\xi_{i2} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathbf{q}'_i + \sin\left(\xi_{i2} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathcal{P}_2 \mathbf{q}'_i \quad (2.2.117)$$

$$\boldsymbol{\pi}'_i \leftarrow \cos\left(\xi_{i2} \frac{\Delta t}{2}\right) \boldsymbol{\pi}'_i + \sin\left(\xi_{i2} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathcal{P}_2 \boldsymbol{\pi}'_i \quad (2.2.118)$$

$$P_s \leftarrow P_s + \left(\sum_{i=1}^N 2I_2 \xi_{i2}^2 \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.119)$$

$$r_{i,\alpha} \leftarrow r_{i,\alpha} + \frac{p'_{i,\alpha}}{m_i s} \Delta t \quad (\alpha = x, y) \quad (2.2.120)$$

$$\tilde{r}_{i,z} \leftarrow \tilde{r}_{i,z} + \frac{p'_{i,z}}{m_i s L_z^2} \Delta t \quad (2.2.121)$$

$$\xi_{i1} \leftarrow \frac{1}{4I_1 s} \boldsymbol{\pi}_i'^T \mathcal{P}_1 \mathbf{q}_i \quad (2.2.122)$$

$$\mathbf{q}'_i \leftarrow \cos(\xi_{i1} \Delta t) \mathbf{q}'_i + \sin(\xi_{i1} \Delta t) \mathcal{P}_1 \mathbf{q}'_i \quad (2.2.123)$$

$$\boldsymbol{\pi}'_i \leftarrow \cos(\xi_{i1} \Delta t) \boldsymbol{\pi}'_i + \sin(\xi_{i1} \Delta t) \mathcal{P}_1 \boldsymbol{\pi}'_i \quad (2.2.124)$$

$$P_s \leftarrow P_s + \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{i,x}'^2 + p_{i,y}'^2}{2m_i s^2} + \frac{\tilde{p}_{i,z}'^2}{2m_i s^2 L_z^2} \right) + \sum_{i=1}^N 2I_1 \xi_{i1} \right. \\ \left. - g k_B T_0 \log s + \mathcal{H}_0 - g k_B T_0 \right\} \Delta t \quad (2.2.125)$$

$$P_L \leftarrow P_L + \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{p}_{i,z}'^2}{m s L_z^3} \Delta t \quad (2.2.126)$$

$$\xi_{i2} \leftarrow \frac{1}{4I_2 s} \boldsymbol{\pi}_i'^T \mathcal{P}_2 \mathbf{q}_i \quad (2.2.127)$$

$$\mathbf{q}'_i \leftarrow \cos\left(\xi_{i2} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathbf{q}'_i + \sin\left(\xi_{i2} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathcal{P}_2 \mathbf{q}'_i \quad (2.2.128)$$

$$\boldsymbol{\pi}'_i \leftarrow \cos\left(\xi_{i2} \frac{\Delta t}{2}\right) \boldsymbol{\pi}'_i + \sin\left(\xi_{i2} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathcal{P}_2 \boldsymbol{\pi}'_i \quad (2.2.129)$$

$$P_s \leftarrow P_s + \left(\sum_{i=1}^N 2I_2 \xi_{i2}^2 \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.130)$$

$$\xi_{i3} \leftarrow \frac{1}{4I_{3s}} \boldsymbol{\pi}_i'^T \mathcal{P}_3 \mathbf{q}_i \quad (2.2.131)$$

$$\mathbf{q}'_i \leftarrow \cos\left(\xi_{i3} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathbf{q}'_i + \sin\left(\xi_{i3} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathcal{P}_3 \mathbf{q}'_i \quad (2.2.132)$$

$$\boldsymbol{\pi}'_i \leftarrow \cos\left(\xi_{i3} \frac{\Delta t}{2}\right) \boldsymbol{\pi}'_i + \sin\left(\xi_{i3} \frac{\Delta t}{2}\right) \mathcal{P}_3 \boldsymbol{\pi}'_i \quad (2.2.133)$$

$$P_s \leftarrow P_s + \left(\sum_{i=1}^N 2I_{3s} \xi_{i3}^2 \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.134)$$

$$P_s \leftarrow P_s - \frac{P_L^2}{2W} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.135)$$

$$L_z \leftarrow L + s \frac{P_L}{W} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.136)$$

$$p'_{i,\alpha} \leftarrow p'_{i,\alpha} + s F_{i,\alpha} \frac{\Delta t}{2} \quad (\alpha = x, y) \quad (2.2.137)$$

$$\tilde{p}'_{i,z} \leftarrow \tilde{p}'_{i,z} + s F_{i,z} L_z \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.138)$$

$$\boldsymbol{\pi}'_i \leftarrow \boldsymbol{\pi}'_i + 2s \mathcal{S}(\mathbf{q}_i) \mathbf{N}_i \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.139)$$

$$P_s \leftarrow P_s - E(\mathbf{r}^{\{N\}}, \mathbf{q}^{\{N\}}) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.140)$$

$$P_L \leftarrow P_L + s \left(\frac{1}{L_z} \sum_{i=1}^N F_{i,z} \cdot r_{i,z} - P_0 A_{xy} \right) \frac{\Delta t}{2} \quad (2.2.141)$$

$$s \leftarrow s \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \frac{\Delta t}{2} \right)^2 \quad (2.2.142)$$

$$P_s \leftarrow P_s / \left(1 + \frac{P_s}{2Q} \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (2.2.143)$$

となる。

2.2.4 運動量の凍結

分子シミュレーションを行う場合、一般的に系全体の運動量 ($\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i$) は $\mathbf{0}$ であることが望ましい。そうではない場合、系全体が速度をもっていることになり、実際に計算される系の温度と、系内の温度が異なってしまう (一般に flying ice cube 問題と呼ばれる)。MD シミュレーションでは、長時間のシミュレーションを行ったり、速度スケールリング法を適用した場合、誤差が蓄積または拡大していき、系の全運動量が大きくなることもある。このとき、系の全運動量の平均値を全ての分子の並進の運動量から減じることで系全体の運動量を凍結することができる。

$$\mathbf{v}_i \leftarrow \mathbf{v}_i - \frac{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i}{m_i} \quad (2.2.144)$$

準一次元系では、この作業を円筒軸方向の運動量のみに関して行う。

また、準一次元系では、誤差の蓄積によって徐々に円筒軸を中心に系全体が回転の角運動量を持つことがある。系全体が円筒軸周りを角速度 ω で回転しているとき、粒子の速度を以下の

様に補正すると系の角運動量をゼロにすることができる.

$$\mathbf{v}_i \leftarrow \mathbf{v}_i - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i. \quad (2.2.145)$$

2.3 物理量の計算

2.3.1 運動エネルギー

系全体の運動エネルギー K は, 分子の並進運動の運動エネルギー K_{trans} と回転運動の運動エネルギー K_{rot} に分けられる.

$$K_{\text{trans}} = \sum_i^N \frac{1}{2} \frac{\mathbf{p}_i^T \mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (2.3.1)$$

$$K_{\text{rot}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{8} \boldsymbol{\pi}_i^T \mathbf{S}(\mathbf{q}_i) \mathbf{D}_i \mathbf{S}^T(\mathbf{q}_i) \boldsymbol{\pi}_i, \quad (2.3.2)$$

$$K = K_{\text{trans}} + K_{\text{rot}}. \quad (2.3.3)$$

単原子分子系では, 回転の自由度がないため, $K_{\text{rot}} = 0$ である. 系の自由度が g のとき, 運動エネルギーと系の温度 T の関係は以下の様になる.

$$K = \frac{g}{2} N k_B T. \quad (2.3.4)$$

2.3.2 圧力

ビリアル定理より, 分子圧力 P は

$$P = \frac{1}{3V} \sum_i \left\langle M_i \frac{d\mathbf{R}_i^2}{dt} + \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (2.3.5)$$

となる. ここで, \mathbf{R}_i は分子 i の重心の座標, \mathbf{F}_i は分子 i にかかる力である. ここで, 圧力テンソル \mathbf{P} を

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.3.6)$$

とすると, その対角成分は

$$P_{\alpha\alpha} = \frac{1}{L_\alpha} \sum_i \left\langle M_i \frac{dR_{\alpha i}^2}{dt} + R_{\alpha i} F_{\alpha i} \right\rangle \quad (\alpha = x, y, z) \quad (2.3.7)$$

となる. バルク系の圧力は,

$$P = \frac{1}{3} (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}), \quad (2.3.8)$$

と表される. CNT 閉じ込め準一次元系では CNT の円筒軸方向の圧力テンソル成分 P_{zz} を系の圧力とした.

2.3.3 エンタルピー

エンタルピー H は、系の圧力 P 、エネルギー E 、体積 V から以下の式で定義される。

$$H(E, V) = E + PV. \quad (2.3.9)$$

2.3.4 比熱

粒子数・温度・体積一定のアンサンブルから計算される定積比熱 C_v は系のエネルギーの平均値 $\langle E \rangle_T$ とエネルギーの2乗の平均値 $\langle E^2 \rangle_T$ を用いて、以下の式から計算される。

$$C_v(T) = \frac{\langle E^2 \rangle_T - \langle E \rangle_T^2}{k_B T^2}. \quad (2.3.10)$$

同様に、粒子数・温度・圧力一定のアンサンブルからにおいて計算される定圧比熱 C_p は系のエンタルピーの平均値 $\langle H \rangle_T$ とエンタルピーの2乗の平均値 $\langle H^2 \rangle_T$ を用いて、以下の式から計算される。

$$C_p(T, P) = \frac{\langle H^2 \rangle_T - \langle H \rangle_T^2}{k_B T^2} + \frac{3}{2} N k_B. \quad (2.3.11)$$

2.3.5 動径分布関数

動径分布関数は、ある粒子から距離 r にあるごく薄い球殻 (厚さ dr) にある粒子の数密度と系の平均密度 ρ の比である。

$$g(r) = \frac{\frac{n(r)}{4\pi r^2 dr}}{\rho} \quad (2.3.12)$$

となる。ここで、 $n(r)$ の球殻内にある粒子の数である。固体の場合、その構造に応じたピークが現れ、 r が大きくなっても収束しない。液体や気体の場合は、遠方では球殻内の密度が系の密度に漸近するため、動径分布関数は1に収束する。

準一次元系での動径分布関数は、ある粒子から円筒の軸方向のある距離 z にあるごく薄い円盤 (薄さ dz) にある粒子の数密度と系の平均密度の比とした。

$$g(z) = \frac{\frac{n(z)}{2\pi R^2 dz}}{\rho}. \quad (2.3.13)$$

2.3.6 密度分布関数

界面系などの異方性のある系では特定の方向に垂直なごく薄い平板内の分子の密度をとり、その分布関数を描くことがある。本研究では、準一次元系において、円筒座標軸 ($x = y = 0$) から r の距離にあるごく薄い円筒 (薄さ dr) 内にある水分子 (酸素原子) の密度を計算し、密度分布関数を描いた。

$$\rho(r) = n(r)/2\pi r dr. \quad (2.3.14)$$

2.3.7 平均二乗変位

平均二乗変位 (Mean square displacement, MSD) は、ある粒子の時間 t における座標 $r(t)$ と時間 $t = 0$ の座標 $r(0)$ の差の二乗の粒子平均である。

$$\text{MSD}(t) = \langle r(t) - r(0) \rangle^2. \quad (2.3.15)$$

準一次元系でも同様に、系の座標の軸方向成分 (z) を用いて、

$$\text{MSD}_z(t) = \langle z(t) - z(0) \rangle^2 \quad (2.3.16)$$

とした。一般に、平均二乗変位は時間に対して線形に増大する。

$$\text{MSD} = 2dDt. \quad (2.3.17)$$

ここで、 D は拡散係数、 d は次元である。

2.3.8 準一次元系における氷の構造

CNT に閉じ込められた水は、バルクでは見られないさまざまな結晶構造を取ることが知られている [20,21,70]。特に正多角形のリングが連なってできる構造は、格子状のシートを丸めたような構造をしており、その角の数とねじれによって分類されている。これらの構造は、格子状のシートを丸める際にある点をどこにつなげるかを示すロールアップベクトル (n, m) で表される。 $(n, 0)$ は n 角柱状の氷を表し、 $m \neq 0$ のときは DNA のようならせん状の構造を表している。

これらの構造はアイスナノチューブ (INT) と呼ばれるため、本研究では、例えば、準一次元六角柱型の氷を INT(6,0) と表す。また、上記の円筒型の氷の中空部分に鎖状の水分子が詰まる構造に添え字の f もしくは pf をつける。 f は円筒内に水分子が密に詰まった構造、 pf は部分的に水分子鎖が詰まっている構造を示す。

第 3 章

レプリカ交換分子動力学シミュレーション

レプリカ交換法では、条件の異なる複数の MD シミュレーション (それぞれのシミュレーションをレプリカと呼ぶ) を並行して行い、レプリカ間で系の状態 (分子の座標, 系の体積など) を一定の間隔で交換する。

等温等圧アンサンブルにおいて N 個の分子からなる系の状態 X は、分子の配位 r^N と角度 q^N , 体積 V から定義できる $(X(r^N, q^N, V))$ 。このとき、温度 T , 圧力 P において状態 X が現れる確率は

$$P(X; P, T) = \frac{1}{Z(P, T)} e^{-\beta(E(X) + PV)} \quad (3.0.1)$$

である。ここで、 $Z(P, T) = \int e^{-\beta(E(X) + PV)} dX$ は系の分配関数、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ は逆温度である。

ここで、 M 個の状態が異なる系全てを考慮した拡張系の状態

$$\mathbf{X}_{\text{REM}} = \{X_1(r_1^N, q_1^N, V_1), X_2(r_2^N, q_2^N, V_2), \dots, X_M(r_M^N, q_M^N, V_M)\} \quad (3.0.2)$$

について考える。それぞれの系の状態 $X_m (m = 1, 2, \dots, M)$ は互いに独立であるから、それぞれの系の圧力や温度を決めた場合の拡張系の圧力 $\mathbf{P} = \{P_1, P_2, \dots, P_M\}$ と温度 $\mathbf{T} = \{T_1, T_2, \dots, T_M\}$ において拡張系の状態 \mathbf{X}_{REM} が現れる確率は、

$$P(\mathbf{X}_{\text{REM}}; \mathbf{P}, \mathbf{T}) = \prod_{m=1}^M P(X_m; P_m, T_m) \quad (3.0.3)$$

となる。今、 i 番目と j 番目の系の状態を交換することを考える。交換後の状態を \mathbf{X}'_{REM} とすると系の状態が現れる確率は、

$$P(\mathbf{X}'_{\text{REM}}; \mathbf{P}, \mathbf{T}) = P(\mathbf{X}_{\text{REM}}; \mathbf{P}, \mathbf{T}) \frac{P(X_j; P_i, T_i) P(X_i; P_j, T_j)}{P(X_i; P_i, T_i) P(X_j; P_j, T_j)}. \quad (3.0.4)$$

このとき、メトロポリス法を用いる場合の系の状態の交換確率は

$$P_{\text{ex}} = \frac{P(X'_{\text{REM}}; \mathbf{P}, T)}{P(X_{\text{REM}}; \mathbf{P}, T)} = \frac{P(X_j; P_i, T_i)P(X_i; P_j, T_j)}{P(X_i; P_i, T_i)P(X_j; P_j, T_j)} \quad (3.0.5)$$

$$= e^{-\Delta}, \quad (3.0.6)$$

$$\Delta = (\beta_j - \beta_i)(E(X_i) - E(X_j)) + (\beta_j P_j - \beta_i P_i)(V_i - V_j) \quad (3.0.7)$$

で与えられる。

レプリカ交換 MD シミュレーションでは、以下の2つの手順を繰り返し行う。(1) 一定のステップ数の MD シミュレーションの数値積分を行う。(2) 確率 P_{ex} に従い、レプリカ間で状態の交換の試行を行う。これにより、全てのレプリカにおいて平衡状態を保ったまま状態の交換を行うことができる。

これまで、2つのレプリカ間での状態の交換について述べてきたが、この状態の交換はレプリカ間で状態を保ちながら温度・圧力条件を交換することと同義である。これ以降、レプリカの交換を「温度 (もしくは圧力またはその両方) を交換する」とも表現する。

レプリカ交換法で温度や圧力などの条件を交換する際、式 (3.0.7) からわかるようにレプリカの交換確率は交換を試みるレプリカ間の逆温度と圧力の差に応じて指数関数的に減少するため、隣接する温度や圧力のレプリカ同士でのみ交換を行う場合が多い。

レプリカ交換法は、与えられた全ての条件に対応するアンサンブルを得ることができ、後述の重み付きヒストグラム再重法を用いれば M 個のエネルギー・体積ヒストグラムから系の状態密度を得ることができる。

3.1 重み付きヒストグラム解析法

M 個のレプリカを用いたレプリカ交換 MD シミュレーションからは、設定した温度・圧力のペアについて M 個の E - V 空間上のヒストグラムを得ることができる。重み付きヒストグラム解析法 (Weighted Histogram Analysis Method, WHAM) [44, 45] は一定の重み (ここではボルツマン因子) に従ってサンプリングしたヒストグラムから、任意の条件での物理量のアンサンブル平均を求めることのできる手法である。

ある温度 T ・圧力 P において、系がある状態 X をとる確率は式 (3.0.1) で与えられる。あるエネルギーと体積の範囲 E から $E + dE$, V から $V + dV$ までの範囲にとりうる状態の数を $\Pi(E, V)$ としたとき、

$$\Pi(E, V; T, P) = \int_E^{E+dE} \int_V^{V+dV} n(E', V') dE' dV' \quad (3.1.1)$$

とする。このとき、 $n(E, V)$ を状態密度と呼ぶ。温度 T 、圧力 P において系があるエネルギー E とある体積 V をとる確率は

$$P(E, V) = \frac{1}{Z(T, P)} n(E, V) e^{-\beta(E+PV)}, \quad (3.1.2)$$

分配関数 $Z(T, P)$ は

$$Z(T, P) = \int_E \int_V n(E, V) e^{-\beta(E+PV)} dE dV, \quad (3.1.3)$$

ある物理量 A のアンサンブル平均 $\langle A \rangle_{T,P}$ は

$$\langle A \rangle_{T,P} = \frac{1}{Z(T, P)} \int_E \int_V A(E, V) n(E, V) e^{-\beta(E+PV)} dE dV \quad (3.1.4)$$

から求められる.

あるシミュレーションにおける h 回のサンプリングから得られたエネルギーと体積のヒストグラム $H(E, V; T, P)$ から状態密度 $n(E, V)$ を求める場合, 式 (3.1.2) から,

$$n(E, V) = \frac{P(E, V)}{\frac{1}{Z(T, P)} e^{-\beta(E+PV)}} \simeq \frac{\frac{H(E, V)}{h}}{\frac{1}{Z(T, P)} e^{-\beta(E+PV)}} = \frac{H(E, V)}{h e^{-\beta(E+PV-G(T, P))}}. \quad (3.1.5)$$

ここで, $G(T, P) = -k_B T \log Z(T, P)$ はギブスの自由エネルギーである.

M 個のシミュレーションから得られたヒストグラムから $n(E, V)$ を求める場合, 重み $\omega_i(E, V)$ を用いて, M 個の状態密度 $n_i(E, V)$ から

$$n(E, V) = \sum_{i=1}^M \omega_i(E, V) n_i(E, V) \quad (3.1.6)$$

とする. このとき, $\omega_i(E, V)$ は

$$\sum_{i=1}^M \omega_i(E, V) = 1 \quad (3.1.7)$$

を満たす. ここで, それぞれのヒストグラムが独立だとして統計誤差 $\delta^2 n(E, V)$ を最小にするように $\omega_i(E, V)$ を決める.

$$\delta^2 n(E, V) = \sum_{i=1}^M \omega_i^2(E, V) \delta n_i^2(E, V) \quad (3.1.8)$$

$$= \sum_{i=1}^M \omega_i^2(E, V) \left(\frac{\delta H_i(E, V)}{h_i e^{-\beta_i(E+P_i V - G(T_i, P_i))}} \right)^2 \quad (3.1.9)$$

ここで,

$$\delta^2 H_i(E, V) = \overline{g_i H_i(E, V)} \quad (3.1.10)$$

と書ける ($\overline{X_i}$ は条件 i での X の期待値) [45]. g_i は $g_i = 1 + 2\tau_i$ で表され, τ_i は i 番目のシミュレーションの積分された相関時間である. 求められるはずの $n(E, V)$ を用いて

$$\overline{H_i(E, V)} = h_i n(E, V) e^{-\beta_i(E+P_i V) + G(T_i, P_i)} \quad (3.1.11)$$

と表すことができる。このとき,

$$\delta^2 n(E, V) = \sum_{i=1}^M \omega_i^2(E, V) \frac{g_i n(E, V)}{h_i e^{-\beta_i(E+P_i V)+G(T_i, P_i)}}. \quad (3.1.12)$$

今, 拘束条件 (3.1.7) の下でラグランジュの未定常数法を用いて $\delta^2 n(E, V)$ を最小化する $\omega_i(E, V)$ の組を求めることを考える.

$$C_i = \frac{g_i n(E, V)}{h_i e^{-\beta_i(E+P_i V)+G(T_i, P_i)}} \quad (3.1.13)$$

とすると,

$$L(\omega_1, \dots, \omega_M, \lambda) = \sum_{i=1}^M \omega_i^2 C_i - \lambda \left(\sum_{i=1}^M \omega_i - 1 \right). \quad (3.1.14)$$

このとき,

$$\frac{\partial L}{\partial \omega_i} = 2\omega_i C_i - \lambda, \quad (3.1.15)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = - \sum_{i=1}^M \omega_i + 1. \quad (3.1.16)$$

$\frac{\partial L}{\partial \omega_1} = \dots = \frac{\partial L}{\partial \omega_M} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$ を解くと,

$$\omega_i = \frac{\frac{1}{C_i}}{\sum_{j=1}^M \frac{1}{C_j}} = \frac{g_i^{-1} h_i e^{-\beta(E+P_i V)+G(T_i, P_i)}}{\sum_{j=1}^M g_j^{-1} h_j e^{-\beta(E+P_j V)+G(T_j, P_j)}}. \quad (3.1.17)$$

このとき,

$$n(E, V) = \frac{\sum_{i=1}^M g_i^{-1} H(E, V; T_i, P_i)}{\sum_{i=1}^M g_i^{-1} h_i e^{-\beta_i(E+P_i V)+G(T_i, P_i)}} \quad (3.1.18)$$

となる。ここで, g_i は 1 としてよいことがわかっている [45]。ギブス自由エネルギー $G(T, P)$ は

$$e^{-\beta G(T, P)} = \int_E \int_V n(E, V) e^{-\beta(E+PV)} dE dV \simeq \sum_E \sum_V n(E, V) e^{-\beta(E+PV)} \quad (3.1.19)$$

のように求められるので, 各条件の自由エネルギーの初期値を決めて (3.1.18) と (3.1.19) を繰り返して解くことによって最適な $n(E, V)$ を求めることができる。

$n(E, V)$ は広範な桁に渡るため, プログラム中でそのまま浮動小数点数で取り扱おうとすると桁落ちが発生してしまい, うまく計算を行うことができない。本研究で用いたプログラムでは, $n(E, V)$ を自然対数で保持することにより, 以上の問題を解決した。この際, 対数で保持している値の足し算は以下の近似式を用いた [71]。

$$\ln(A + B) = \max(\ln A, \ln B) + \ln(1 + e^{-|\ln A - \ln B|}). \quad (3.1.20)$$

3.2 条件分布の最適化

レプリカ交換法では，レプリカの交換確率は交換対象との温度や圧力の差，エネルギーや体積の平均値や揺らぎの大きさから大まかに予測することができる．特に一次相転移現象を扱う場合，相転移温度近傍でエネルギーや体積が不連続に変化するため，その差は大きくなり，レプリカの交換確率は非常に小さくなる．レプリカの交換が起こらない場合，系が低温領域（固相側）で準安定状態にとらわれてしまい，正しいアンサンブルを得ることができない．

本研究では， n 個の温度条件 m 個の圧力条件を二次元空間上に配置した．圧力条件は，定められた圧力範囲で等差数列的に決定した．

$$P_j = P_{\min} + dP_j, \quad (3.2.1)$$

$$dP = \frac{P_{\max} - P_{\min}}{M - 1}. \quad (3.2.2)$$

温度条件は短いシミュレーションを繰り返しながら直前のシミュレーション結果を入力にして，等圧線上で各温度の間でポテンシャルエネルギーのアンサンブル平均の差が一定になるように温度を決定している．このように温度条件を設定することにより，一次相転移が起こるような系でも相転移温度付近に多くの温度条件が振られるようになり，相転移温度付近でレプリカの交換確率が非常に小さくなることを防ぐことができる．

3.3 自由エネルギー表面の計算

WHAM から求めた状態密度 $n(E, V)$ から E - V 空間での自由エネルギー表面 $g(E, V; T, P)$ を以下の様に定義する [47].

$$y(E, V; T, P) = c_0 n(E, V) e^{-\beta(E+PV)}, \quad (3.3.1)$$

$$g(E, V; T, P) = -\frac{1}{\beta} \ln y(E, V; T, P). \quad (3.3.2)$$

自由エネルギー表面は，複数の相の平衡条件ではそれぞれの相に対応する複数の極小値を持つが，相平衡条件から外れた一つだけの相が現れる条件では一つの極小値を持つ．

3.4 有限サイズ効果の検証

一次相転移系では，相平衡条件付近で自由エネルギー表面が二つの谷を持つことになる．その一方，連続に転移が起こる場合は，自由エネルギー障壁がなくなり谷は一つしか現れない．ある物理量 α の Challa-Landau-Binder (CLB) パラメータ Π^α は，

$$\Pi^\alpha = 1 - \frac{\langle \alpha^4 \rangle}{3 \langle \alpha^2 \rangle^2} \quad (3.4.1)$$

で表され、 α の密度分布関数 $Q(\alpha)$ の多峰性を評価することができる。等圧線上の Π^α の最小値 $\Pi_{\min}^\alpha(P)$ は密度分布関数が単峰性の時は $N \rightarrow \infty$ の極限で $2/3$ に、多峰性のときはそれより小さい値に収束する。したがって、複数の異なる粒子数でシミュレーションを行い、横軸に $1/N$ 、縦軸に $\Pi_{\min}^\alpha(P)$ をとって、シミュレーション結果の値から外挿することにより、 $N \rightarrow \infty$ の極限で CLB パラメータが $2/3$ に収束するかを確かめることで、有限サイズ効果の検証を行うことができる。

重み付きヒストグラム再重法では、レプリカ交換 MD シミュレーションを行った温度・圧力領域での任意の条件で $\langle \alpha^2 \rangle$ と $\langle \alpha^4 \rangle$ を求めることができるため、任意の等圧線上の CLB パラメータの最小値を求めることが可能である。

第 4 章

レプリカ交換分子動力学シミュレーションの高速化

本研究で用いた温度と圧力を交換する 2 次元のレプリカ交換 MD シミュレーションでは、広い温度圧力範囲を探索するためには多数のレプリカの計算を行う必要があり、計算量が膨大になる。そのため、本研究ではアクセラレータとして GPU を採用し、複数のレプリカの計算を 1 つの GPU で実行するように実装を行った。本章では、実装の詳細や最適化について述べる。

4.1 CUDA プログラミング

GPU の一般計算利用で現在最も用いられている NVIDIA 社製 GPU は大まかに CUDA コアと呼ばれる単純な演算コアから構成されるマルチプロセッサと高速なデバイスメモリ、明示的/非明示的に使用できるキャッシュからなる。GPU に計算を実行させるためには、NVIDIA 社が提供する CUDA と呼ばれる C 言語の拡張を用いてプログラム (カーネル) を記述している。CUDA のプログラミングモデルはスレッドとスレッドブロック、グリッドと呼ばれる 3 つの階層の構造からなる。グリッドは複数のスレッドブロック、スレッドブロックは複数のスレッドから構成されている。実際の計算機とプログラミングモデルの対応関係としては、スレッドブロックはマルチプロセッサに、スレッドは CUDA コアに計算が割り当てられるが、一定の条件を満たすと複数のスレッドブロックの計算が一つのマルチプロセッサ上で同時に実行されるため、厳密には一致しない。CUDA では Warp と呼ばれる 32 スレッドひと組で SIMT(Single Instruction Multiple Threads) 型の演算を行われる。同一 Warp 内のスレッドはそれぞれのスレッドが受け持つ個別のデータに対して同じ演算を同時に行う。もし、Warp 内のスレッド中で条件分岐がある場合、分岐内の演算を両方実行して、それぞれのスレッドに条件のあう方の結果を割り当てる。そのため、同一 Warp 内で分岐が多数存在する場合、実際には必要の無い無駄な演算が多くなるため性能の低下を招く。

高速なデバイスメモリを持つとしても、GPU のメモリバンド幅と演算性能との比 (B/F 比) は十分に大きいとは言えない。そのため、メモリからキャッシュへストアされたデータが十分に再

利用されることがピーク性能を引き出す上で必要となる。また、メモリへのデータアクセスは特定のバイト数の倍数の境界を起点に連続して並んだデータへ特定の bit 幅でまとめて行われる。そのため連続したスレッドから連続したデータへのアクセスが行われない場合もメモリアクセス性能の低下を招く。

この他にもデバイス特性による様々な性能低下の要因が考えられるが、これらを考慮してプログラミングを行わなくては GPU の性能を引き出すことはできない。

4.2 レプリカ交換分子動力学シミュレーションの GPU 実装

レプリカ交換 MD シミュレーションは、主に以下の2つのステップに分けられる。

1. 各レプリカにおいてカノニカル (もしくは等温等圧) アンサンブルの MD シミュレーションを一定のステップ数進める。
2. 各レプリカのエネルギー (及び体積) から、式 3.0.5 の確率にしたがって、温度 (及び圧力) の交換判定を行う。

本研究では、計算時間の大半を占める1のMDシミュレーションの実行について、GPUへの実装を行った。具体的には、一つのスレッドブロックが一つのレプリカのMDシミュレーションを対応し、各スレッドが一つまたは複数の分子の時間発展及び相互作用の計算を行うように実装を行った (図 4.1)。このような実装を行うことで、スレッドブロックに割り当てられたレプリカの計算は GPU 内の各マルチプロセッサ上で並列に実行され、マルチプロセッサ内ではスレッドに割り当てられてた分子の時間発展が各 CUDA コアで並列に実行されるため、GPU で計算性能を引き出すための並列数 ($= MN$, ここで M はレプリカ数, N は分子数) を確保することが可能となる。GPU 上で一定ステップの MD シミュレーションを全てのレプリカについて行った後は、レプリカの交換を行う際に必要なデータ (各レプリカのポテンシャルエネルギーや体積) を GPU からホスト CPU のメモリに転送し、ホスト CPU で温度 (と圧力) 条件の交換の判定を行った後、交換された温度 (と圧力) を CPU から GPU に戻し、再び各レプリカの MD シミュレーションを一定のステップ数進める。これらを繰り返すことによりレプリカ交換 MD シミュレーションが実行される。

4.3 分散環境での GPU の仮想化

DS-CUDA [72] は簡単に、また信頼性高く並列分散環境下の複数の GPU を使用するためのミドルウェアである。CUDA を用いて GPU を用いる場合、CUDA API を用いて GPU 上のメモリのアロケートや GPU との通信を明示的に行い、関数コールによってカーネルのローンチ (GPU 上での計算の実行の命令) を行う。一つのノード内で複数の GPU を用いる場合、事前に使用するデバイスの指定を行いながら使用するデバイスの数だけ各 API の実行やカーネルコールを繰り返す。この方法で複数の GPU を実行する場合、一つのノードに搭載できる GPU の数には、電

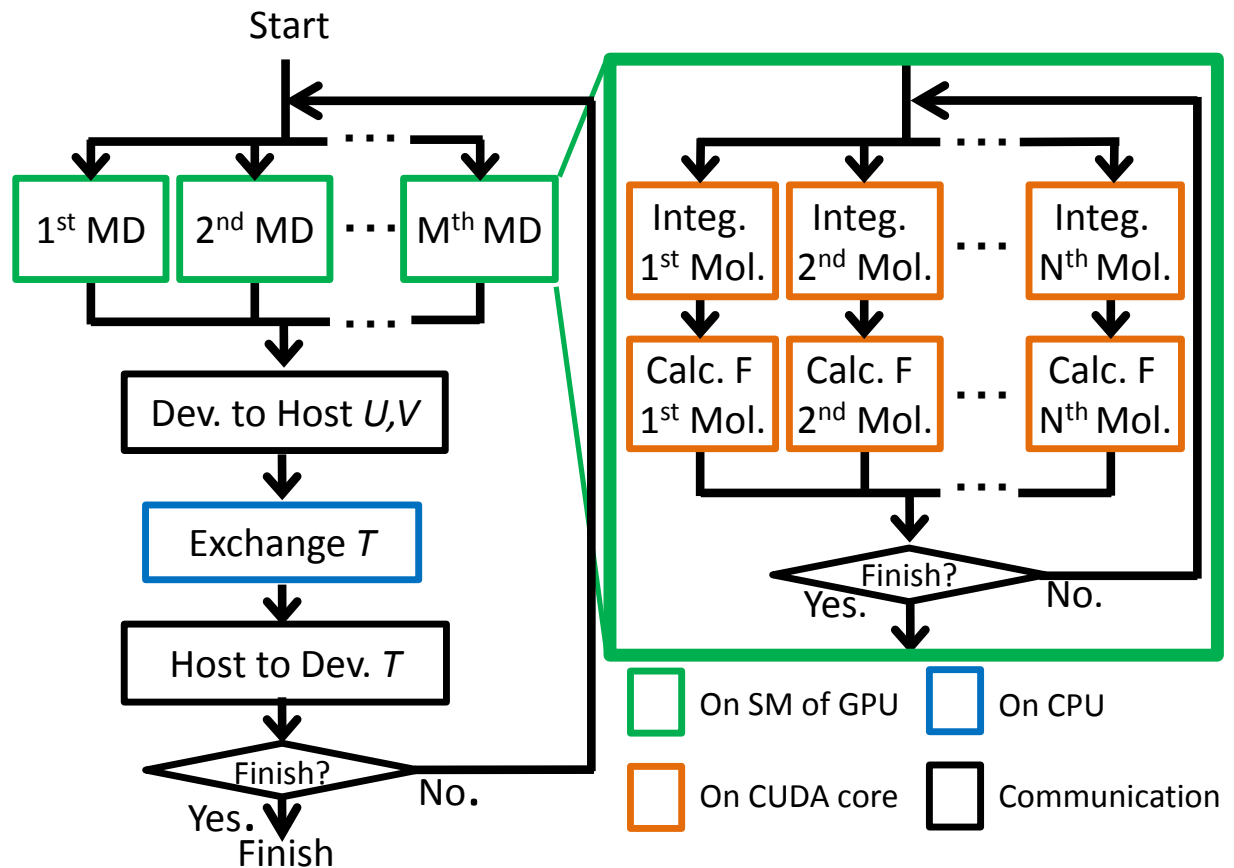


図 4.1 レプリカ交換 MD シミュレーションの GPU への実装のイメージ。青色の四角がホスト CPU での計算の実行，緑色の四角が GPU 上のマルチプロセッサ上での計算の実行，橙色の四角がマルチプロセッサ内の一つ一つのコアでの計算の実行を表している。黒色の四角が GPU と CPU との間のデータ転送を示している。

源容量やスロット数，通信のバス数の問題から制約があるため，多くとも 8 枚ほどの GPU を使用するのが限界である。これ以上，数十枚から数百枚の GPU を使用したい場合，MPI(Message Passing Interface) 等を用いた並列分散環境向けのプログラムを書く必要がでてくる。

図 4.2 に DS-CUDA による仮想化の概念図を示す。DS-CUDA では，サーバーノードとクライアントノードと呼ばれる 2 つのノードを定義する。サーバーノードは，GPU を搭載し，DS-CUDA デーモンを介してクライアントノードと通信を行い，GPU 上での計算を担当する。クライアントノードは，実際にプログラムを実行し，GPU での計算を実行するサーバーノードとの通信を行うノードである。クライアントノードは GPU を搭載している必要は無いが，GPU を搭載している場合はサーバーノードを兼ねることもできる。DS-CUDA を用いると，複数のサーバーノードに分散して搭載されている GPU 全てがあたかもクライアントノードに搭載され

ているかのように扱うことが可能になる。

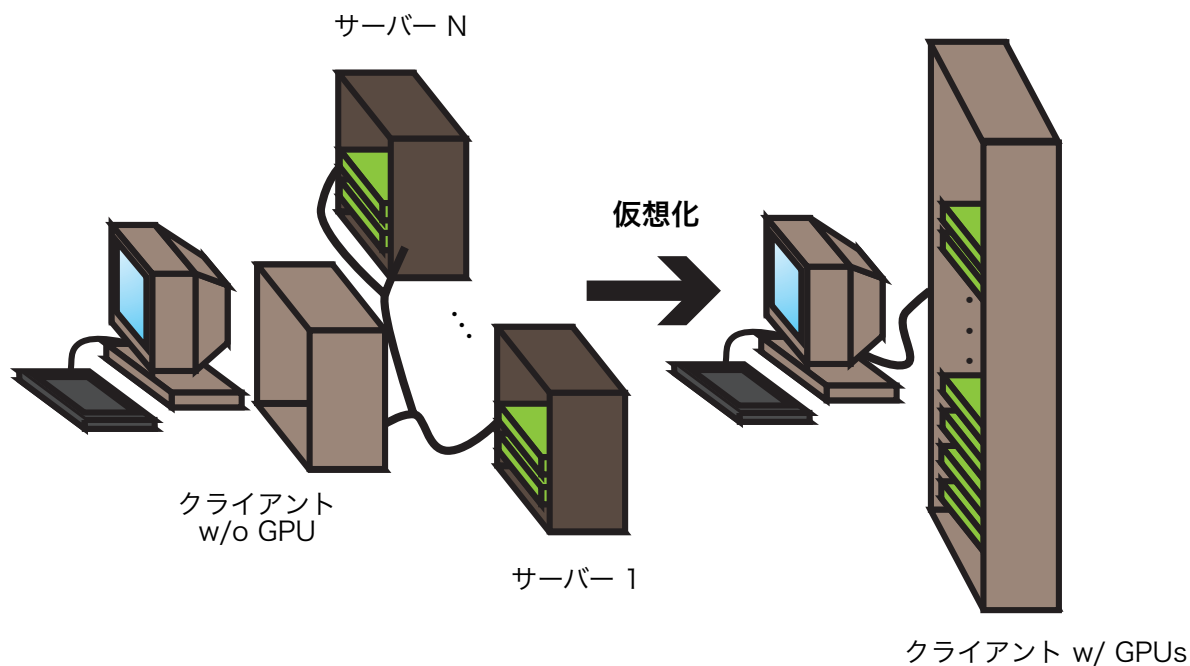


図 4.2 DS-CUDA による仮想化の概念図. 図左の薄い灰色の箱及びディスプレイがクライアントノード, 濃い灰色の箱がサーバーノードを表している. ここではサーバーノードには, 2枚ずつ GPU(緑色の板) が搭載されている. DS-CUDA を用いない場合, ユーザーがクライアントノードログインして, クライアントノードで実行されるプログラムからサーバーノードに搭載された各 GPU を用いる場合, ノード同士の通信を行うプログラムを書く必要がある. DS-CUDA を用いて仮想化を行った場合 (図右) は, サーバーノードの GPU があたかもクライアントノードに搭載されているかのように扱うことができるため, ノード内で複数 GPU を用いて計算を実行できるプログラムを書くだけで, 分散環境に搭載された GPU を利用することができる.

具体的な利用方法としては, 環境を整え, サーバーノード上で DS-CUDA デーモンを立ち上げた上で 1 ノード内で複数の GPU を使うことのできるコードを DS-CUDA コンパイラでコンパイルするだけでよい. DS-CUDA コンパイラによって CUDA のランタイム API が DS-CUDA 用の API に置き換えられる. Infiniband もしくは LAN ケーブルで接続された環境であれば, ユーザーはコンパイルされたプログラムをクライアントノード上で実行するだけで, DS-CUDA

デーモンを介してサーバーノードとクライアントノード間で通信が行われ、クライアントノードからローンチされたカーネルはサーバーノード上の GPU で実行される。

DS-CUDA には、複数の GPU で同じ計算を行い、GPU が答えを間違っていないか確認する冗長計算機能があるが、本研究では使用していない。

4.4 準一次元系の水への最適化

準一次元系に向けて行った最適化の概要を図 4.3 に示す。準一次元系では、分子は円筒の軸方向 (z 軸方向) に並ぶ。本研究では、スイッチング関数を用いて水分子間の相互作用を打ち切っているため、ある水分子と他の水分子との相互作用はカットオフ距離内にある隣接の数十分子までしか計算をする必要がない。シミュレーションが進んで行くと、水分子の座標が変わり、Warp 内のスレッドが担当する分子同士が離れていき、スレッド同士で隣接する水分子が共通しなくなる場合がある。このとき、各 Warp は担当する水分子と系内の全ての水分子との距離を計算し、カットオフ距離より近い分子を判定して相互作用計算を行う必要があるため、Warp 内で分岐が生じ無駄な計算が増えることになる。そのため、本実装では、円筒軸方向の座標 (z 座標) で分子をソートして、毎ステップ各スレッドが担当する分子を変更することで、各スレッドが担当する水分子と相互作用する隣接した水分子が Warp 内でなるべく一致するように実装を行った。これにより、各 Warp が担当する水分子にかかる相互作用を計算するときには、カットオフ距離を考慮して分子のインデックスが隣接する数十分子 (本実装では Warp 内の自スレッドが担当する水分子を除く 31 分子とその前後 32 分子ずつの計 95 分子) のみとカットオフ判定および相互作用計算を行えばよい。また、相互作用を与える j 方向の分子のデータに関しては、同一 Warp 内のスレッド間でデータの共有を行うことができるシャッフル命令を用いることで、メモリアクセスを減らした。

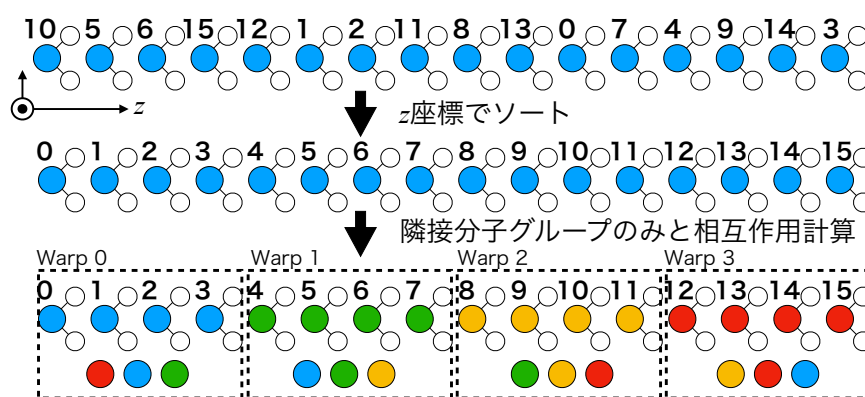


図 4.3 準一次元系への最適化の概念図. 水分子が一次元座標上に並んでいる様子を示している. 各水分子の右上の数字は水分子の時間発展や相互作用計算を担当するスレッド番号である. ソートを行う前は z 座標上に並んだ水分子に対して担当するスレッドの番号はバラバラである (上段). 水分子を z 座標に沿ってソートすることにより, z 座標が小さい分子をスレッド番号が小さいスレッドが担当することになる (中段). 各 Warp (ここでは Warp 内のスレッド数を 4 としている. 担当する Warp 毎に水分子の色を変え, 点線で区切っている) が担当する水分子は, 同じ Warp 内のスレッドが担当する水分子と隣接する水分子グループのみと相互作用の計算をおこなう (下段). 各 Warp が相互作用を計算する対象の水分子グループの色を下に示している. 周期境界条件を考慮していることに注意されたい.

第 5 章

バルクアルゴン系におけるコードの 検証

レプリカ交換法の GPU 実装が正しく行えているかを評価するために、Lennard-Jones 流体 (アルゴンのモデルを使用) のレプリカ交換 MD シミュレーションを行い、結果と計算速度の評価を行った。本章の図表の一部は、Nomura et al., "GPU-accelerated replica exchange simulation on solid-liquid phase transition of Lennard-Jones fluids", *Molecular Simulation*, vol. 41, no. 10-12, pp. 874-880, 2014. に掲載されている図表を使用している。

5.1 背景

固液相転移現象を古典 MD シミュレーションで扱う上では課題がいくつか挙げられ、例えば液体から冷却していくようなシミュレーションを行う場合、低温領域で最安定な状態ではなく準安定な状態にトラップされてしまい、安定構造を得ることができない。また、冷却・加熱サイクルのヒステリシスが存在するため、2 相の自由エネルギーが一致する相平衡条件を決定することは非常に難しい。自由エネルギー計算を行う場合でも、両方の相が事前にわかっている必要があるなど制約は多い。

拡張アンサンブル法は、低温領域で準安定状態にトラップされることなく広い範囲の相空間を探索することができる手法であるが、マルチカノニカルアンサンブルは重み因子の決定が難しいこと、レプリカ交換法では異なる相のレプリカ間でレプリカの交換が起こりづらいという課題がある。レプリカの交換確率は、レプリカ間の温度や圧力などの条件の差やエネルギーの差が大きいくほど小さくなるため、対象とする温度範囲・圧力範囲を一定とすると、レプリカ数を増やすことで交換確率を大きくすることができる。一次相転移点付近ではエネルギーが不連続に変化するため、違う相のレプリカの間ではエネルギー差が大きくなり、交換確率が小さくなってしまふ。したがって、相転移点付近にはより多くのレプリカを配置する必要がある。そのため、一次相転移現象を扱うレプリカ交換 MD シミュレーションは、相転移を伴わない場合よりも多数のレプリカを一度のシミュレーションで必要とする。

Lennard-Jones 流体は、希ガスの単原子分子モデルである。相互作用が比較的短距離で減衰するため長距離相互作用を考慮する必要がない。また、単原子分子より複雑な分子も分子内の結合に加え、Coulomb 相互作用と LJ 相互作用によって表されることが多いため、LJ 相互作用だけで相互作用する分子は、MD シミュレーションの実装を行う際に最初にテストケースとして用いられることが多い。拡張アンサンブル法を用いて Lennard-Jones 流体の固液相転移現象を取り扱った研究としては、マルチカノニカルアンサンブルとそれを拡張したアイソバーリック・マルチサーマルアンサンブルを用いた研究が行われており、相転移条件が推定されている [73–75]。

この章では、GPU に実装したレプリカ交換 MD シミュレーションを用いて、多数のレプリカを配置することによりアルゴン流体の固液相転移現象を扱うことで、実装の検証と計算速度のベンチマーク取得を目的とする。

5.2 計算条件

アルゴンの固液相転移現象を扱うため、Lennard-Jones ポテンシャルの単原子分子を用いた。108 および 256 分子を立方体セルに配置して、周期境界条件を課した。系の密度は $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 、カットオフ半径はセルの一辺の長さの半分とし、温度制御には能勢-Hoover 熱浴を用いた。50 K から 200 K の間に等比級数的に 64 レプリカを配置した (表 5.2)。全てのレプリカで $5\text{ }\mu\text{s}$ のシミュレーションを行い、レプリカの交換は 5 ps 毎に行った。

表 5.2 と 5.3 に使用した DS-CUDA のサーバーノードとクライアントノードの仕様を、ネットワークを含む構成を図 5.2 に示す。クライアントノードには GPU は搭載されておらず、最大で GPU が 2 枚ずつ搭載されたサーバーノード 32 台と Infiniband スイッチを介してつながっている。

5.3 結果と考察

図 5.1 に分子数 108 の系における 50 K から 250 K までのアルゴンのポテンシャルエネルギーのアンサンブル平均の温度依存性を示す。150 K 付近でポテンシャルエネルギーが急激に変化しており、相転移が起こっていることがわかる。ポテンシャルエネルギーの値と相転移温度ともに Muguruma らのマルチカノニカルアンサンブルのモンテカルロシミュレーション [74] と一致しており、レプリカ交換 MD シミュレーションの GPU への実装と WHAM の実装が正しく行われていることを確認した。

5.4 計算速度

性能評価では、256 分子の系でレプリカ一つあたり 10^5 ステップの MD シミュレーションを行った。1000 ステップ毎にレプリカ交換を行っており、全ての GPU から DS-CUDA のクライアントノードへポテンシャルエネルギーを回収し、レプリカ交換の確率計算、温度の交換、交換

表 5.1 アルゴンのレプリカ交換 MD シミュレーションにおける初期条件の各レプリカの温度.

レプリカ番号	温度 (K)	レプリカ番号	温度 (K)
0	50.000	32	101.106
1	51.112	33	103.356
2	52.250	34	105.655
3	53.412	35	108.006
4	54.600	36	110.409
5	55.815	37	112.865
6	57.057	38	115.376
7	58.326	39	117.943
8	59.624	40	120.568
9	60.951	41	123.250
10	62.307	42	125.992
11	63.693	43	128.795
12	65.110	44	131.661
13	66.559	45	134.590
14	68.040	46	137.584
15	69.553	47	140.646
16	71.101	48	143.775
17	72.683	49	146.973
18	74.300	50	150.243
19	75.953	51	153.586
20	77.643	52	157.003
21	79.370	53	160.496
22	81.136	54	164.067
23	82.941	55	167.717
24	84.786	56	171.449
25	86.673	57	175.263
26	88.601	58	179.163
27	90.572	59	183.149
28	92.587	60	187.224
29	94.647	61	191.389
30	96.753	62	195.647
31	98.906	63	200.000

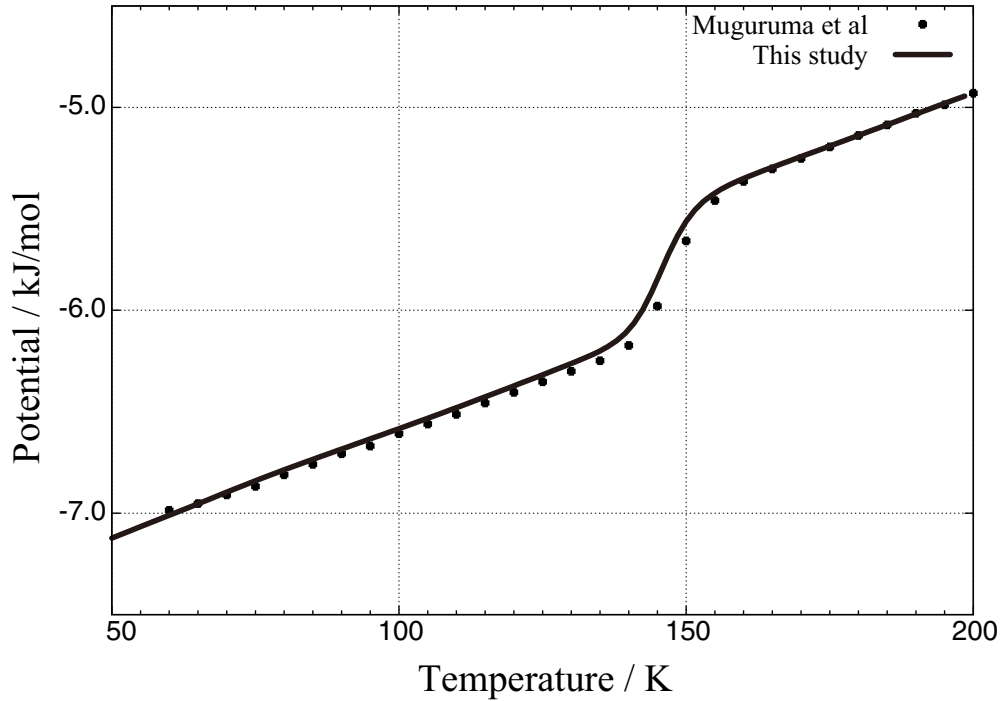


図 5.1 アルゴンのポテンシャルエネルギーの温度依存性. 相転移温度 (150 K) 付近で急激に変化している.

された温度の情報を GPU に送っている. GPU1 枚に対してレプリカ数を変化させたときの計算速度を図 5.3 に示す. LJ 相互作用 1 つあたりの演算数 N_{op} を 40 として, カットオフ半径内の体積と系全体の体積比から相互作用数を見積もって計算速度を計算している.

$$P = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{cut}}^3 N_{\text{op}} N(N-1) M N_{\text{step}}}{V t}. \quad (5.4.1)$$

ここで, M はレプリカ数, N_{step} はトータルのステップ数, t は計算にかかった時間である. レプリカ数が 16 に達するまでは, 線形に計算速度が伸びている. これは, 使用した GPU が 16 個のマルチプロセッサから構成されており, 本研究で行った実装上, レプリカ数がマルチプロセッサの数を超えるまでは使用されないマルチプロセッサが存在するためである. また, マルチプロセッサ間での計算負荷の分散はされないため, マルチプロセッサ数 (ここでは 16) の倍数を越えると計算速度が下がり, 次のマルチプロセッサ数の倍数に向かって線形に計算速度が増加する傾向が続く. レプリカ数が 16, 32, 48, 64 の時に同様の速度が出ていることから, GPU あたりレプリカ数が 16 あれば本実装におけるピーク性能が計測できることがわかった. 同様の傾向は, 1GPU にレプリカ交換モンテカルロシミュレーションの実装を行った先行研究 [76] でも示されている. 計算速度としては, GPU あたりでは, 最大 196.3 GFlops(理論ピーク性能比 15.6 %) を達成した.

理論ピーク性能比に対して性能が出ていない理由としては, 主に 2 つの理由が挙げられる. 一つは, 相互作用計算時に無駄な計算が存在することである. バルクアルゴン系のシミュレーショ

ンでの実装では、各スレッドが担当する粒子 (i 粒子) に対して、相互作用を及ぼすある粒子 (j 粒子) との距離を計算し、Warp 内のスレッドの距離がひとつでもカットオフ距離より短ければ、相互作用の計算を行う。そのため各スレッドの担当する粒子同士が十分に近い距離にある場合には無駄な計算は少なくなるが、液相のようにそれぞれの粒子がバラバラに系内に存在する場合、全ての j 粒子に対して相互作用計算が行われるとすると、カットオフ距離が系の一辺の長さの半分のとき、計算量はラフに見積もって $(2r_{\text{cut}})^3 / (\frac{4\pi}{3}r_{\text{cut}}^3) \cong 1.91$ 倍になり、無駄な計算が多くなる。もう一つの性能が出ない理由は、相互作用計算に対して時間発展に相対的に時間がかかっていることである。本論文における計算性能は、相互作用計算の正味の演算量とシミュレーション全体の計算時間から求められている。しかしながら、本シミュレーションの粒子の時間発展部分には2割から3割の時間がかかっている。原因としては、系が比較的小さいためカットオフ距離が短く、相互作用演算にかかる時間が相対的に短いことと、時間発展部分の演算ではキャッシュの有効利用ができておらず計算時間が長くなっていることが考えられる。

GPU あたりのレプリカ数を16に固定して複数のGPUを使用した際の弱スケーリング性能を図5.4に示す。1GPU16レプリカから64GPU1024レプリカまでで計算を行った。64GPUの時に8.13 TFlops（並列化効率64.7%）を達成した。DS-CUDAを用いたバルクアルゴン系のレプリカ交換MDシミュレーションの並列化効率に関する議論については、先行研究[72]で議論がなされている。先行研究では、64GPUを使用する際に本研究と同じ粒子数・同じ計算機クラスタを利用した際の並列化効率が90%程度になっている。本研究と先行研究での計算条件の主な違いは、コードの最適化が進みシングルGPUあたりでは計算速度がおおよそ3.4倍高速であること、レプリカを交換するまでの間隔が200ステップから1000ステップへと大きくなっていること、GPUでの計算が終わった後にGPUから持ってくるエネルギーが最後の値からシミュレーション中の全ての値になっていることの3点が上げられる。また、先行研究ではモデルを元に強スケーリングの並列化効率を計算していることに注意されたい。結果として、シリアルな計算やクライアントノードとサーバーノードの通信の時間の比率が大きくなり、並列化効率は低下している。並列化効率の向上にはGPU上に実装されていないシリアルな計算部分を分散処理する必要がある。

5.5 結論

GPUに実装したレプリカ交換MDシミュレーションをバルクのアルゴン系に適用した。本シミュレーションから得られたポテンシャルエネルギーのアンサンブル平均は、先行研究と良い一致を示し、実装が正しく行われていることを確認できた。計算速度の測定では、実装上GPUのマルチプロセッサ数以上のレプリカ数で実行しないと十分な計算性能を得られないことが確認され、64GPUを使用して最大8.13 TFlopsを達成した。

表 5.2 DS-CUDA のサーバーノードの仕様. ここでは, GPU の# of processor の項は, 1GPU あたりのマルチプロセッサの数を, # of cores per processor の項では, マルチプロセッサあたりの CUDA コアの数を示している.

	CPU	GPU
Name	Intel Core i7 920	2 × NVIDIA GeForce 560 Ti
# of processors	1	8
# of cores per processor	4	48
RAM	12298 MB	1023 MB
Clock rate	2.67 GHz	1.64 GHz

表 5.3 DS-CUDA のクライアントノードの仕様.

	CPU	GPU
Name	AMD Opteron 6276	-
# of processors	4	-
# of cores per processor	16	-
RAM	65945 MB	-
Clock rate	2.3 GHz	-

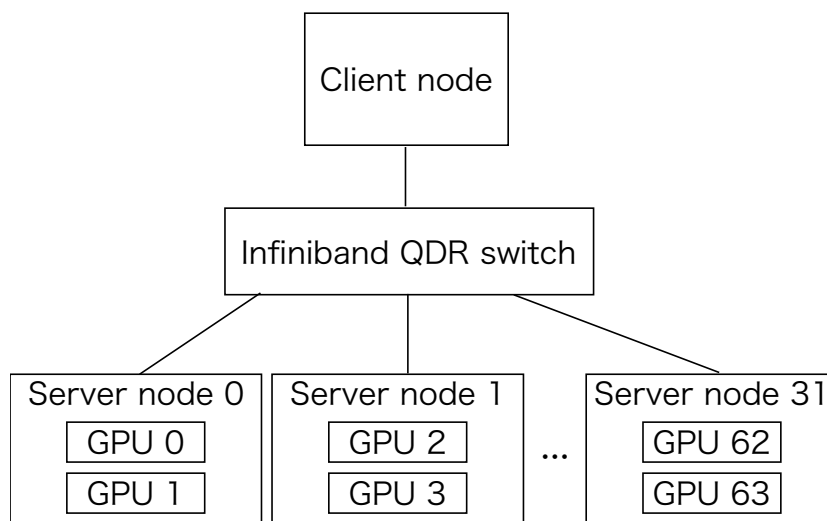


図 5.2 バルクアルゴン流体のレプリカ交換 MD シミュレーションでの計算機構成概要. クライアントノード (図上, 表 5.3) でプログラムが実行され, サーバーノード (図下, 表 5.2) に搭載されている GPU に各レプリカの MD シミュレーションが分散され実行される. 1 台のサーバーノードには 2 枚の GPU が搭載されており, 最大でサーバーノード 32 台, 64 枚の GPU を使用した.

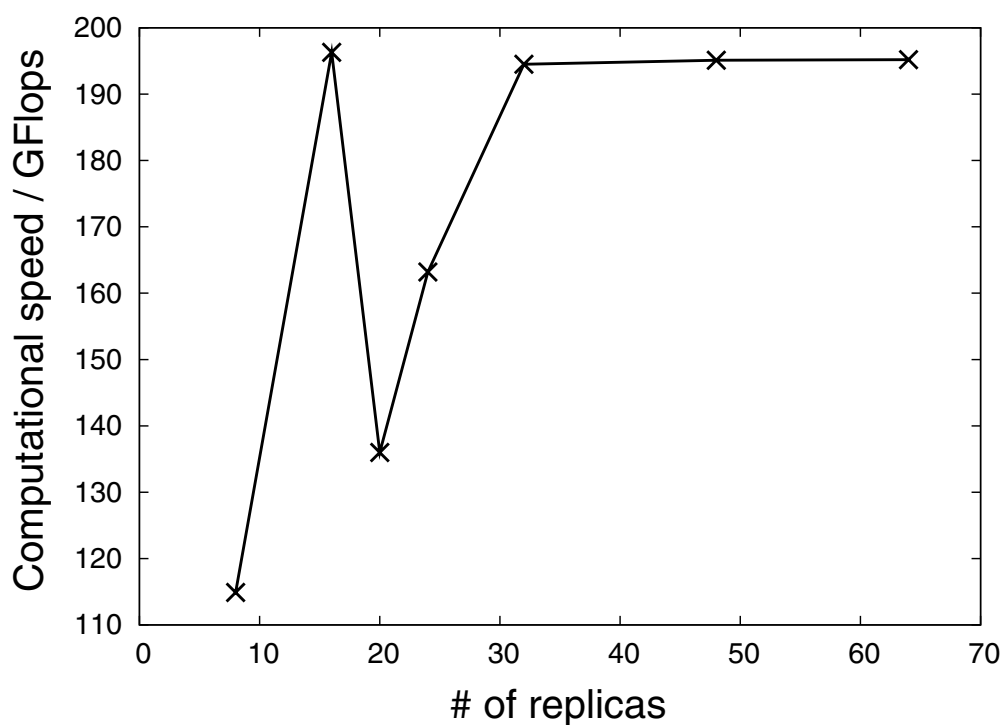


図 5.3 1GPU でレプリカ数を変化させた際のレプリカ交換 MD シミュレーションの計算速度 (N=256).

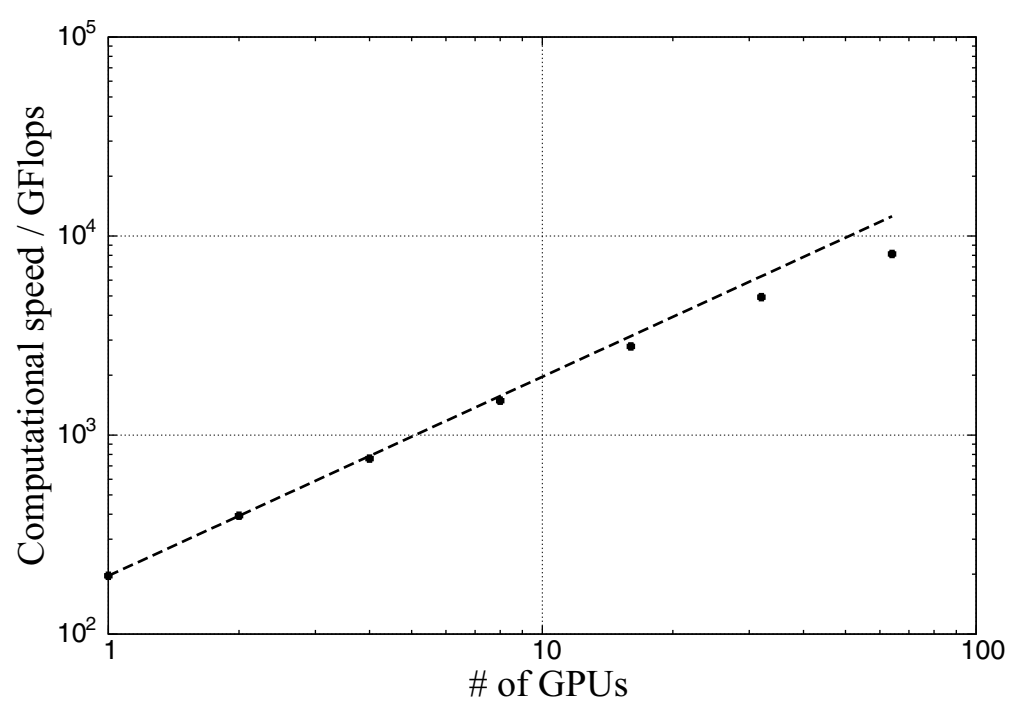


図 5.4 レプリカ交換 MD シミュレーションの弱スケーリング性能.

第 6 章

カーボンナノチューブに閉じ込められた水の相挙動

バルクの水は様々な相を呈する物質で、これまでに発見されているだけで、少なくとも 18 個の結晶相と 3 つのアモルファス相を呈する。凝固点以下の過冷却状態で見られる二つの準安定状態の低密度水と高密度水を含む水の特異な性質についても長年議論が重ねられてきた [12, 13, 77, 78]。強い過冷却状態での実験に “no man’s land” 問題と呼ばれる実験で扱うことのできない領域が存在し、近年技術の進歩によりその未踏の領域は段々と狭くなっているとはいえ [79, 80]、未だこの問題は解決を見ていない。CNT 内に閉じ込められた水はバルクの水には見られない構造や性質を示すことが知られている。特に、CNT 閉じ込め系の水は、CNT の直径に依存して融解点が変わることが知られており、常温常圧においても固液相転移現象が起こることが予測されている [21, 29]。準一次元系においても、低密度水と高密度水が存在し、比較的緩やかな条件で実験を行うことが可能となれば、これらの基礎的な研究を推し進める一助になる可能性がある。また、準一次元系の水は、臨界点において固相と液相の区別がなくなり固液臨界状態になることが示唆されているが [19, 22]、レプリカ交換法を適用し、自由エネルギー表面の計算を行うことにより、より詳細な評価を行うことができる。

本章の図表の一部は、Nomura et al., ”Evidence of low-density and high-density liquid phases and isochore end point for water confined to carbon nanotube”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 114, no. 16, pp. 4066-4071, 2017. に掲載された図表を使用している。

6.1 シミュレーション条件

本研究では、210, 420, 630 水分子が直径 12.5Å の CNT に閉じ込められた系に等温等圧アンサンブルのレプリカ交換 MD シミュレーションを適用した。表 6.1 と表 6.2 及び図 6.1 から図 6.3 にレプリカ交換 MD シミュレーションに用いた設定値と温度圧力などの条件を示す。複数のレプリカ交換 MD シミュレーションを行い、それによって得られた各温度・圧力条件におけるエ

表 6.1 レプリカ交換 MD シミュレーションに用いた設定.

熱浴	能勢-Poincaré 熱浴
圧力浴	Andersen 圧力浴 (ナノチューブ軸方向)
レプリカ交換間隔	1 ps
温度間隔	最適化 (3.2 節を参照)
圧力間隔	等間隔

エネルギー・体積ヒストグラムに WHAM を適用して物理量のアンサンブル平均や状態密度, 自由エネルギー表面の計算などを行った.

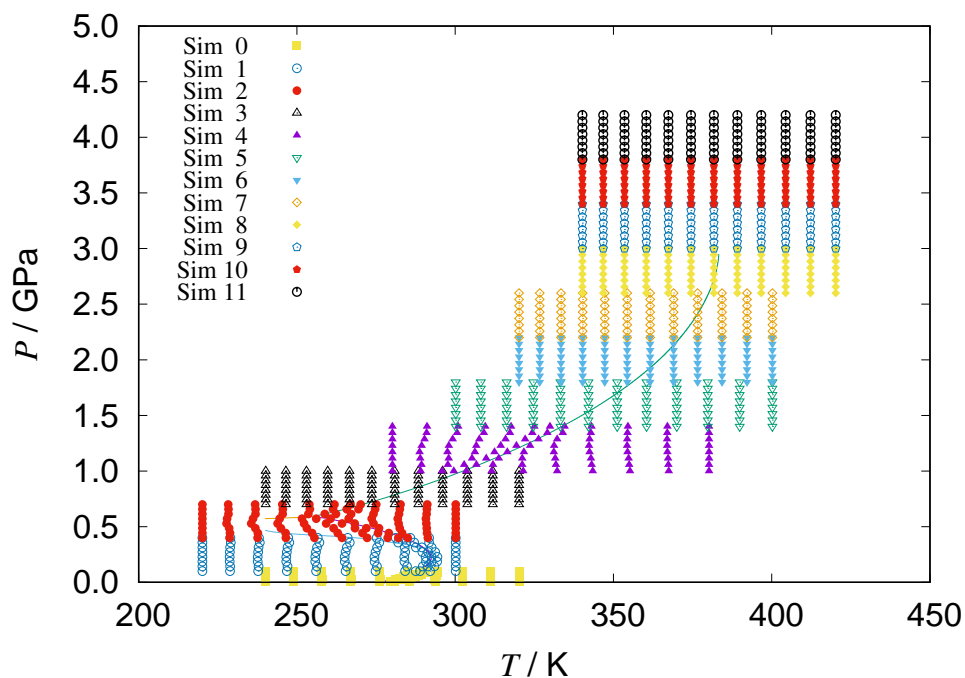


図 6.1 $N = 210$ のシミュレーション毎のレプリカの温度圧力条件. 実線は, $N = 420$ のシミュレーションから得られた相平衡条件. 温度・圧力条件の最適化が行われているシミュレーションでは, 温度・圧力条件が相平衡条件付近に集まっている様子がわかる.

表 6.2 準一次元閉じ込め系の水のレプリカ交換 MD シミュレーション毎の水モデル, 分子数, レプリカ数, 温度範囲, 圧力範囲. 詳細な温度・圧力条件は図 6.1 から図 6.3 に示す.

シミュレーション番号	水モデル	分子数	レプリカ数	温度範囲 (K)	圧力範囲 (MPa)
0	TIP4P	210	96	240 - 320	10 - 100
1				220 - 300	100 - 400
2				220 - 300	400 - 700
3				240 - 320	700 - 1000
4				280 - 380	1000 - 1400
5				300 - 400	1400 - 1800
6				320 - 400	1800 - 2200
7				320 - 400	2200 - 2600
8				340 - 420	2600 - 3000
9				340 - 420	3000 - 3400
10				340 - 420	3400 - 3800
11				340 - 420	3800 - 4200
12	TIP4P	420	96	240 - 320	10 - 100
13				260 - 300	100 - 200
14				260 - 300	200 - 300
15				260 - 300	300 - 400
16				260 - 300	400 - 700
17				240 - 340	700 - 1000
18				260 - 360	1000 - 1400
19				300 - 400	1400 - 1800
20				320 - 400	1800 - 2200
21				320 - 400	2200 - 2600
22				340 - 420	2600 - 3000
23				340 - 420	3000 - 3400
24				340 - 420	3400 - 3800
25				340 - 420	3800 - 4200

シミュレーション番号	水モデル	分子数	レプリカ数	温度範囲 (K)	圧力範囲 (MPa)
26	TIP4P	630	96	260 - 300	10 - 100
27				260 - 300	100 - 200
28				260 - 300	200 - 300
29				260 - 300	300 - 400
30				240 - 300	400 - 700
31				240 - 300	700 - 1000
32				280 - 380	1000 - 1400
33				280 - 380	1400 - 1800
34				320 - 400	1800 - 2200
35				340 - 420	2200 - 2400
36				340 - 400	2400 - 2600
37				360 - 420	2600 - 2800
38				340 - 420	2800 - 3000
39				360 - 420	3000 - 3200
40				360 - 420	3200 - 3400
41				360 - 420	3400 - 3600
42				360 - 420	3600 - 3800
43				360 - 420	3800 - 4000
44				360 - 420	4000 - 4200
45	TIP5P		32	260 - 310	60 - 140
46	TIP3P		32	260 - 310	60 - 140

6.2 水モデルによる違い

2.1.6 節で述べたとおり，バルク系では，水モデルの違いによって相平衡条件が変わったり，実験で観測されている相が現れなかったりする場合がある．ここでは，本研究で取り扱う対象とする相が，水モデルによって相平衡条件などがどの程度変化するか確認するため，TIP3P, TIP4P および TIP5P でシミュレーションを行い，結果を比較する．TIP4P は実験と比べて融点が低く見積もられるものの，比較的バルク水系の相図をよく再現するが，TIP3P や TIP5P では再現されない氷があったり，負圧でしか氷 Ih が安定に存在できないなどの問題があることが知られている [66]．本研究の結果では，低温領域では各モデルで同様の結晶相（六角柱氷）が見られ，多少は異なるもののバルク系ほど相転移温度や各物理量には大きな差が見られなかった．図 6.4, 6.5, 6.6 に $P = 100 \text{ MPa}$ のときのエンタルピー，体積，等圧比熱の等圧曲線を示す．等圧比熱のピークから推定される相転移温度は $\text{TIP4P} < \text{TIP3P} < \text{TIP5P}$ となっている．バルク系では TIP4P よ

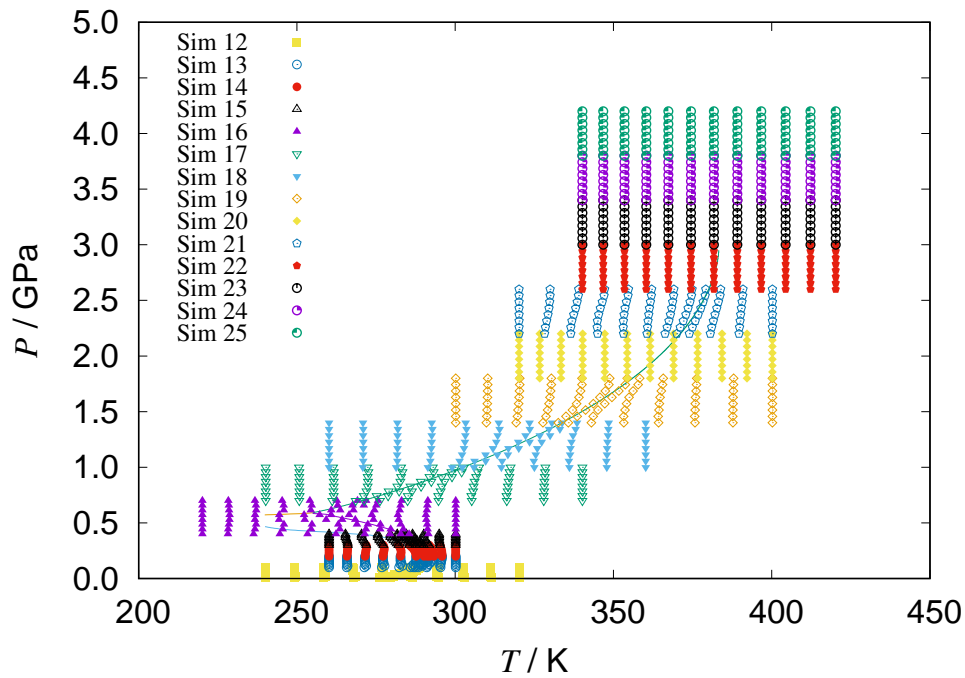


図 6.2 $N = 420$ でのシミュレーション毎のレプリカの温度圧力条件. 図 6.1 と同じ.

りも TIP5P の方が密度が大きくなる傾向にあるが, ここでは TIP5P の方が密度が小さくなっている.

図 6.7, 6.8, 6.9 に $P = 100 \text{ MPa}$ における各モデルでの相転移温度の自由エネルギー表面を示す. 体積やエネルギーの平均値の違いに応じて液相と固相に対応する谷の位置が異なっているが, 相転移温度において各モデルにおいて同様の自由エネルギー表面を持っており, 自由エネルギー障壁の大きさも同様の値になっているのがわかる.

これらの結果から, モデルの違いによる大きな相挙動の違いはないとして, 以降の結果ではバルクで相図をよく再現する TIP4P モデルを用いて結果の検討を行うこととした.

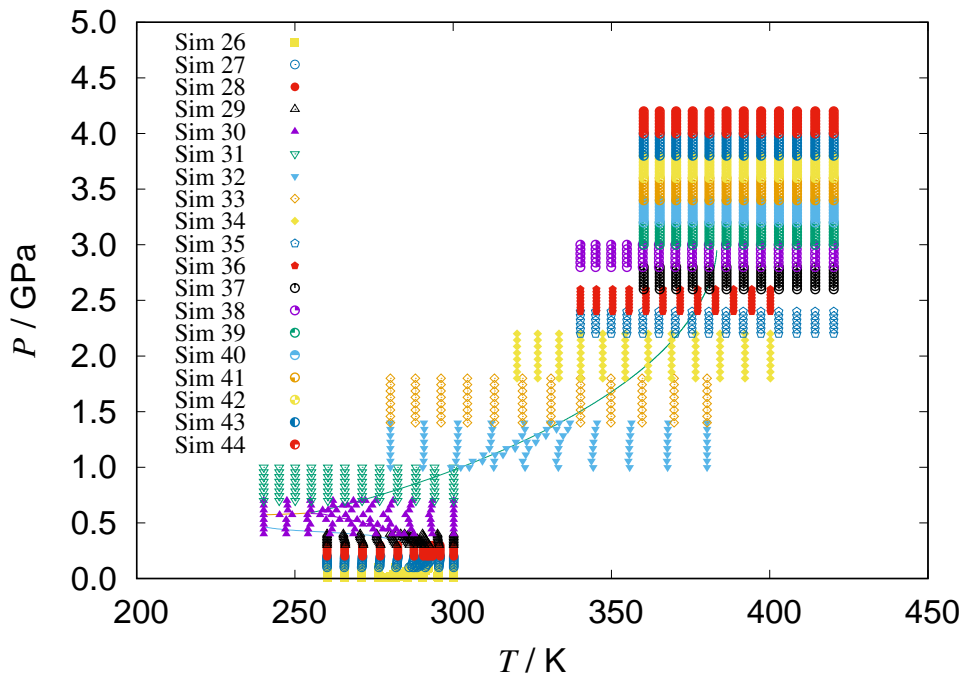


図 6.3 $N = 630$ でのシミュレーション毎のレプリカの温度圧力条件. 図 6.1 と同じ.

6.3 2 種類の液体と固液等容点

この節では, CNT に閉じ込められた水の六角柱型の準一次元氷と二つの液相 (高密度液体と低密度液体) について議論する.

6.3.1 物理量の温度圧力依存性

図 6.10 から 6.16 に, $10 \text{ MPa} < P < 500 \text{ MPa}$ のエンタルピーと体積, 定圧比熱の等温曲線を示す. $T = 292.3 \text{ K}$ 未満では, エンタルピーと体積が不連続に変化している箇所が 2 つあり, それぞれの圧力で相転移が起きていることがわかる. ポテンシャルエネルギーを見ると (図 6.11, 6.12, 6.13, 6.14), Coulomb ポテンシャルと水分子が壁から受けるポテンシャルは温度が低いほど小さいが, LJ ポテンシャルは温度が高いほど小さくなっている. 固相側では圧力が変化してもポテンシャルエネルギーに大きな変化はないが, 液相側では圧力が大きくなるほど Coulomb ポテンシャルと壁からのポテンシャルが減少し, LJ ポテンシャルは増加している. いずれのエネルギーも相転移の際に大きくエネルギーが変化しており, 液相から固相への相転移では, LJ ポテンシャルが大きくなり, Coulomb 及び壁からのポテンシャルが小さくなっている. そのため, 液相から固相への相転移の際には, Coulomb 及び壁からの相互作用によって構造が安定化されていると考えられる.

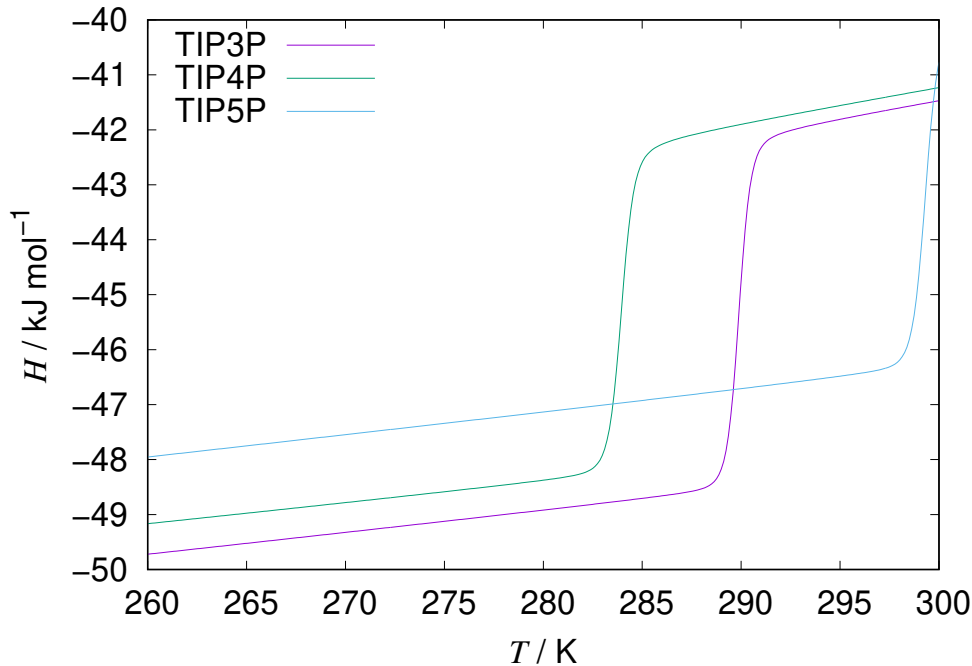


図 6.4 $P = 100$ MPa での TIP3P, TIP4P および TIP5P 水モデルのエンタルピーの温度依存性.

固相では、圧力増加による体積減少により、分子同士の距離が近くなり LJ ポテンシャルが増加しているのに対し、Coulomb ポテンシャルは減少しているが、壁のポテンシャルには大きな変化は見られない。固相のエネルギー全体としては、固相では圧力増加による変化はほぼ見られず、体積変化がエンタルピーの増加として現れている。

液相側では、圧力変化に対し、LJ ポテンシャルは単調増加、Coulomb ポテンシャルは単調減少しているが、壁ポテンシャルは $100 \text{ MPa} < P < 200 \text{ MPa}$ の領域で極小値をもち、それ以降ではポテンシャルが上昇している。高圧領域では、系の安定化には主に Coulomb ポテンシャルが寄与していると考えられる。

本研究では、等圧 (もしくは等温) 曲線中で比熱がピークを持つ部分の最高点が現れる条件を相平衡条件とした。図 6.16 から、温度-圧力線図を描くと $P = 300 \text{ MPa}$ 付近を頂点に横に凸な曲線となることがわかる。

体積の等温曲線については、同様の系において粒子数・温度・体積一定のシミュレーションから求めた先行研究 [22] と良い一致を見ている。

6.3.2 構造解析と拡散

各温度について比熱のピークが 2 つ出ていることから、 $0.1 \text{ MPa} < P < 500 \text{ MPa}$, $280 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ の領域には 2 つのピークの前後とピークの間の条件に対応する相があることが予想される。本節ではそれぞれの相について、構造解析と拡散係数の計算を行う。便宜上、

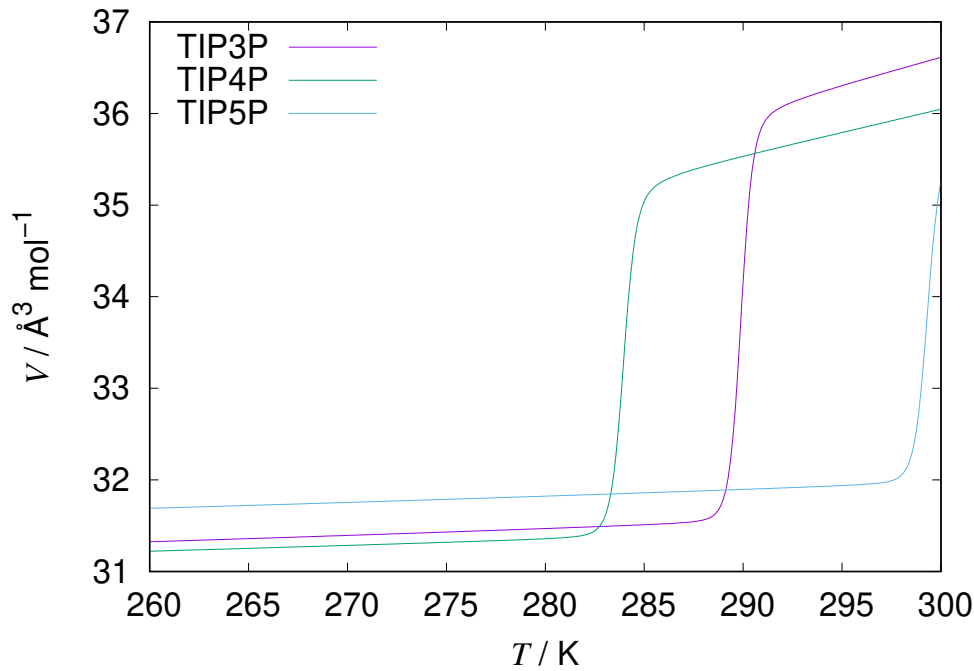


図 6.5 $P = 100$ MPa での TIP3P, TIP4P および TIP5P 水モデルの体積の温度依存性.

圧力が低い方から相 1, 2, 3 とする.

3 つの相の軸方向の酸素-酸素の動径分布関数, 円筒半径方向の密度分布関数, スナップショットを図 6.17 から 6.19 に示す. スナップショットからは, 相 2 は六角柱の準一次元型氷 (以降ではロールアップベクトルを用いてアイスナノチューブ (6,0) もしくは INT(6,0) と呼ぶ) になっていることがわかる. 動径分布関数を比べると, 相 2 が周期的なピークを示しており固体的であるのに対し, 相 1, 3 では大きなピークを持たず徐々に 1 に収束していることから, 液体的であることがわかる. 密度分布関数を見ると, 相 1, 相 3 とともに $r = 3.0$ Å 付近でピークを持っているが, 相 1 では水分子が円筒全体に分布しているのに対し, 相 3 では 1.0 Å $< r < 2.0$ Å の間に水分子がほとんど存在していない. また, それぞれの系全体の平均密度を計算すると, それぞれ 0.78 g/cm³, 1.00 g/cm³, 1.08 g/cm³ となった. 以降では, 密度が小さい液相 (相 1) を低密度液体 (Low-density liquid, LDL), 密度が大きい方の液相 (相 3) を高密度液体 (High-density liquid, HDL) と呼ぶこととする.

レプリカ交換 MD シミュレーションからは平均二乗変位を求めることができないため (シミュレーション中に系の温度が変化するため), レプリカ交換 MD シミュレーションから得られたスナップショットを初期条件に, レプリカ交換を行わない MD シミュレーションで 20 から 60 ナノ秒の平衡化を行った後, 50 ナノ秒の本計算を行い平均二乗変位を計算した. 図 6.20 から 6.22 に LDL, HDL および INT(6,0) の水分子の軸方向の平均二乗変位を示す. LDL, HDL とともに MSD の傾きから得られる拡散係数は 10^{-5} cm²/s のオーダーであり, バルクの水に近い液体的な拡散を示している. 一方, INT(6,0) の拡散係数は 10^{-8} cm²/s のオーダーであり, 非常に小さい

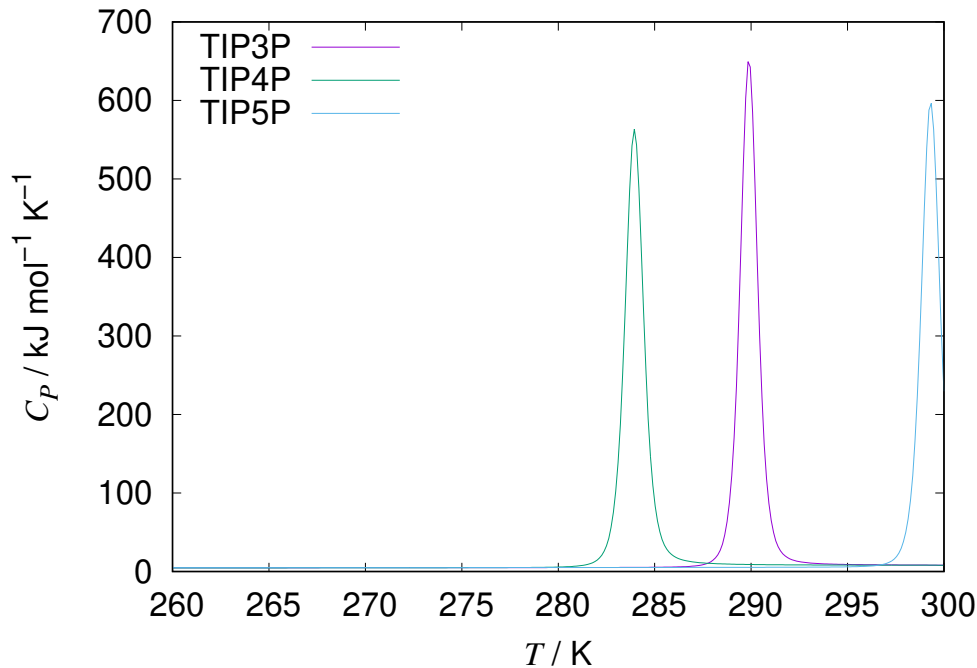


図 6.6 $P = 100 \text{ MPa}$ での TIP3P, TIP4P および TIP5P 水モデルの定圧比熱の温度依存性.

ことから固体であることがわかる.

6.3.3 自由エネルギー表面の計算

本節では, より詳しく相挙動について調べるため, 自由エネルギー表面の計算を行った.

先に, 定圧比熱の等温線のピークをつないで得た $0.1 \text{ MPa} < P < 500 \text{ MPa}$, $280 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ の範囲の相図を図 6.23 に示す.

2 相以上の平衡条件から外れた条件での自由エネルギー表面はある一つの相に対応する極小値を 1 つ持つが, 複数の相の相平衡条件付近では平衡状態にあるそれぞれの相の数だけ極小値を持つ. 図 6.24 から 6.26 は $P = 100 \text{ MPa}$, 228 Pa , 400 MPa での固液相平衡点における E - V 空間上での無次元化自由エネルギー表面 $g(E, V)/k_B T$ と相図上でのその条件を示している. それぞれの図において, 最も自由エネルギーが小さくなる点を $g(E, V)/k_B T = 0$ とした. いずれの図においても, 固相側 (低 E 側) と液相側 (高 E 側) の二つの極小値が見られていることから, 固液の相平衡条件付近であることがわかる. 液相側は E , V 共に揺らぎが大きいため, 相転移条件ではいずれの場合でも固相側の自由エネルギー平面が低くなっている. 図 6.24 では, 極小点での固相と液相の体積の関係は, 液相の方が体積が大きく密度が小さいことがわかる. 一方, 図 6.25 では, 極小点での固相と液相の体積がほぼ一致しており, 固相と液相の間で体積変化が無いことがわかる. さらに, 図 6.26 では, 液相側の方が体積が小さくなっており, 密度が大きい. 液体よりも固体の方が密度が小さくなる現象は, 常温常圧付近で見られる我々がよく知るバルクの氷

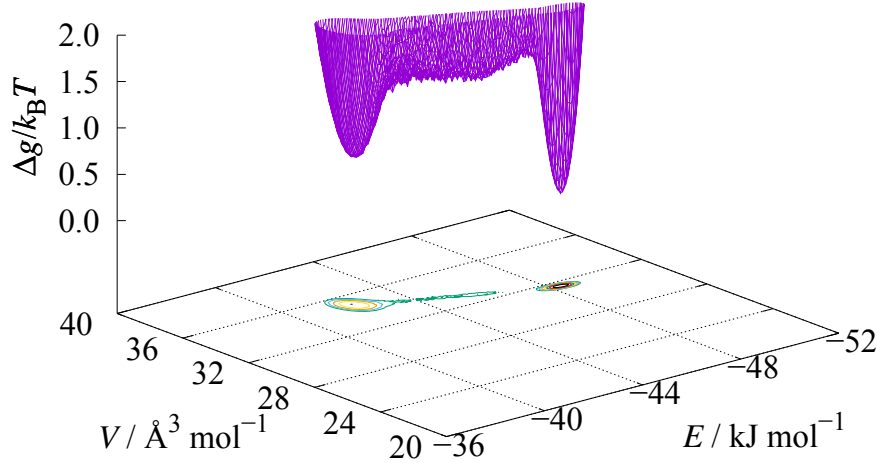


図 6.7 $P = 100 \text{ MPa}$, $T = 294.2 \text{ K}$ での TIP3P 水モデルにおける自由エネルギー表面. 低エネルギー (右) 側の谷が固相に, 高エネルギー (左) 側が液相に対応する.

Ih でも見ることができる. しかしながら, CNT 中の水のように, 一つの固相と液相の密度の関係が, 圧力に応じて逆転する現象はバルク系の水では報告されていない.

クラジウスクラペイロンの式から考えると, 相図上での相平衡線は圧力が大きくなるにつれて温度が高い方にシフトする ($\frac{dP}{dT} > 0$) が, 圧力 $P = 400 \text{ MPa}$ を境に傾きが変わり, 圧力が大きくなるほど温度が低い方にシフトしていく ($\frac{dP}{dT} < 0$) ことになる. 以降では, 液相と固相の密度が同じになる点を固液等容点 (isochore end point, IEP) と呼ぶこととする.

ここで, 等容点より高い温度での液体の自由エネルギー表面について調べるため, 図 6.27 に $P = 225.8 \text{ MPa}$, $T = 295.0 \text{ K}$ での自由エネルギー表面を示す. この条件は, $T = 295.0 \text{ K}$ における定圧比熱が最も大きくなる温度・圧力である (図 6.16). IEP より温度の高い領域でも定圧比熱はピークを持っているが, 自由エネルギー平面は複数の極小値を持っておらず, 一次相転移は起こっていないことがわかる.

Mochizuki ら [22] は, 全く同様の系について, 体積の等温曲線から約 100 MPa から 300 MPa の間が固液超臨界状態にあると報告しているが, 得られた自由エネルギー表面を見ると二相の間には自由エネルギー障壁が存在しており (極小の点が二つある), ここでは一次相転移が起こっていることが予想される.

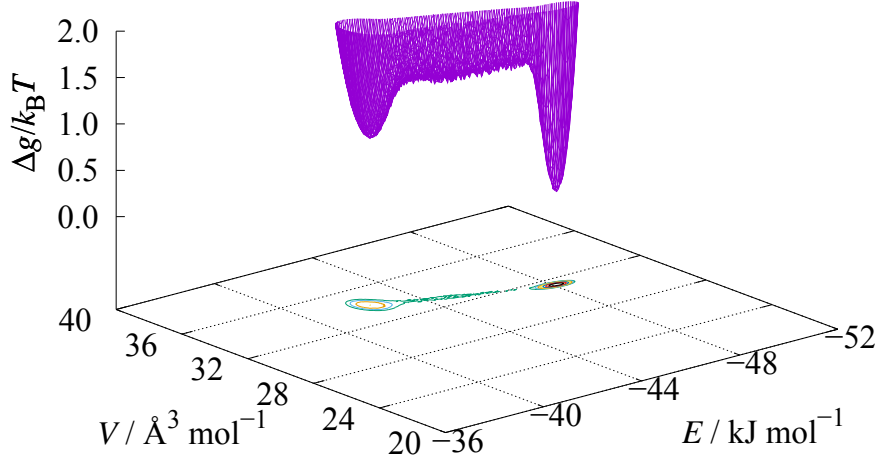


図 6.8 $P = 100 \text{ MPa}$, $T = 287.7 \text{ K}$ での TIP4P 水モデルにおける自由エネルギー表面. 図 6.7 に同じ.

6.3.4 Challa-Landau-Binder パラメータの計算

本節では, 固液臨界点が存在するかについて議論するため, 体積とエントロピーに関する Challa-Landau-Binder (CLB) パラメータ $\Pi(\alpha) = 1 - \langle \alpha^4 \rangle / 3 \langle \alpha^2 \rangle^2$ ($\alpha = V, S$) の計算を行い [81], 有限サイズ効果の検証を行った結果について述べる. CLB パラメータは, 対象とする物理量の揺らぎがガウス分布に従い平均値付近でピークを一つだけ持つ場合には $2/3$ に, それ以外では $2/3$ より小さい値になる. 通常, 一つの相だけを呈する条件では, 体積, エントロピーともに揺らぎはガウス分布的で平均値付近にピークを持つが, 2 相平衡条件付近では 2 つの相のそれぞれの平均密度やエントロピーの値で 2 つのピークを持つ. そのため, 相平衡条件付近では, CLB パラメータは $2/3$ より小さな値をとることになる. 圧力 P における体積とエントロピーの CLB パラメータの等圧曲線の最小値をそれぞれ $\Pi_V^{\min}(P)$, $\Pi_S^{\min}(P)$ とすると, 相転移温度で CLB パラメータは最小値をとり, この値は分子数の逆数 N^{-1} に比例する. そのため, 異なる分子数で $\Pi_V^{\min}(P)$, $\Pi_S^{\min}(P)$ を求め, $N \rightarrow \infty$ の極限に外挿を行うことで, 粒子数が無限の時に相平衡温度において物理量の揺らぎがピークを一つだけ持つかどうか, 連続的な転移を起こすかがわかる.

図 6.28 に $N = 210, 420, 630$ のシミュレーションから得られた様々な圧力での $N \rightarrow \infty$ における $\Pi_V^{\min}(P)$, $\Pi_S^{\min}(P)$ を示す. 自由エネルギー表面の計算では, $P < 500 \text{ MPa}$ の領域においては, $P = 228 \text{ MPa}$ において固相と液相の体積が同じになることを示した. CLB パラメータの計

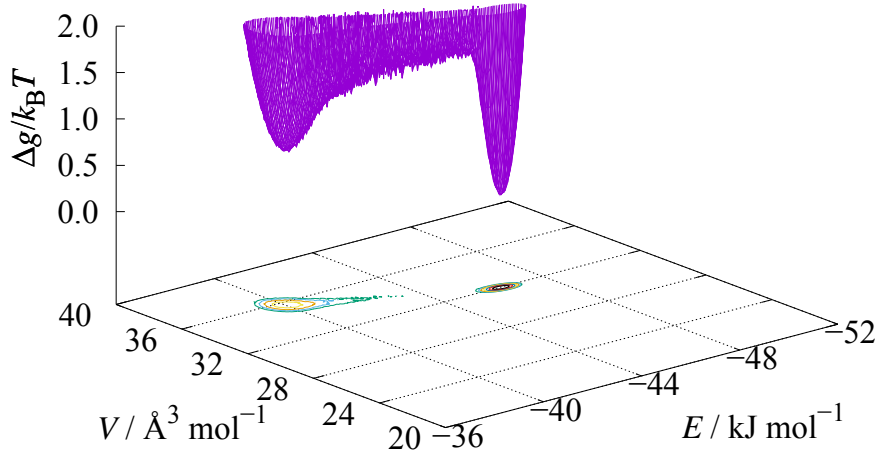


図 6.9 $P = 100 \text{ MPa}$, $T = 299.4 \text{ K}$ での TIP5P 水モデルにおける自由エネルギー表面. 図 6.7 に同じ.

算においても $\Pi_V^{\min}(P)$ は, $P = 228 \text{ MPa}$ 付近において, 値が $2/3$ に収束している. この結果は, この領域で固液臨界点を予測した望月らの先行研究 [22] と一致している. 一方で, $\Pi_S^{\min}(P)$ は, $2/3$ よりも小さな値をとっており, 六角柱氷から液体への相転移は一次相転移的であると考えられる. 本研究で取り扱っている液相側の体積変化が大きく, 2 相間の体積が入れ替わるような系の場合, 2 相等容点において一次相転移が起きているにもかかわらず, dP/dV 等温線が極値を持たない場合が存在する. このような場合, 自由エネルギー表面を計算したり, ポテンシャルエネルギーと体積空間におけるエントロピー $S(E, V)$ からから CLB パラメータを求めることによって, 相転移の種類を決定することが必要であることが示された.

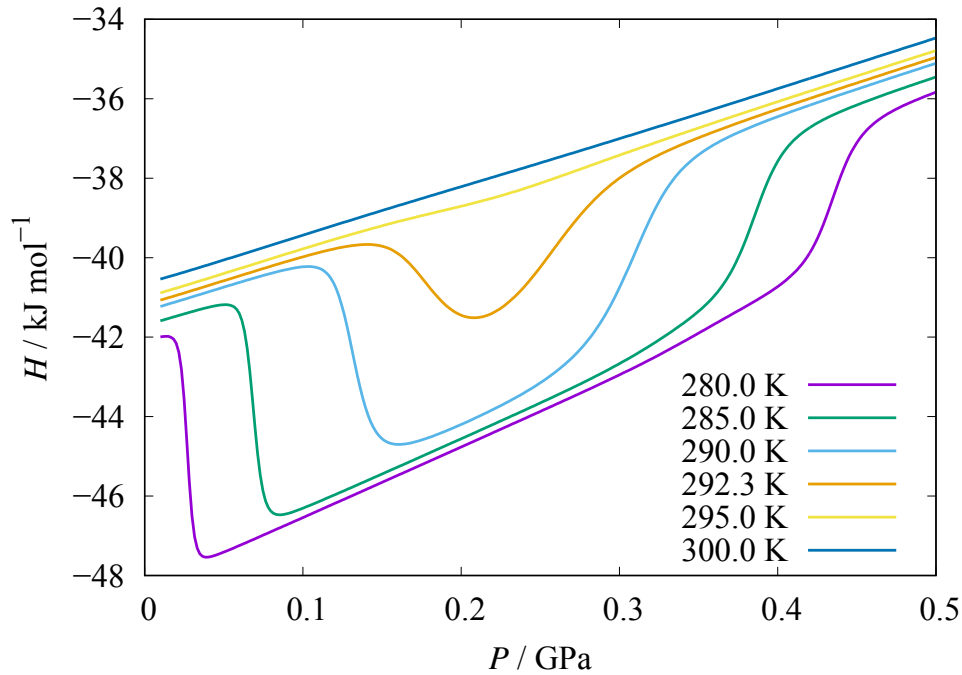


図 6.10 $P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K でのエンタルピーの等温線. 292.3 K は固液等容点の温度.

6.4 固液臨界現象

前節では, INT(6,0) と液体との間には固液臨界現象が起きていないことを確認した. 本節では, 先行研究 [22] で別に固液臨界現象が起こることが予測されている条件 ($P > 1000$ MPa) で自由エネルギー表面の計算, CLB パラメータの計算を行い, 固液臨界点の決定を行う.

6.4.1 物理量の温度圧力依存性

まず, $1000 \text{ MPa} < P < 4000 \text{ MPa}$ における各物理量の等温線を図 6.29 から図 6.35 に示す. エンタルピー, 体積, 比熱から 380 K より低温では値が不連続に変化もしくはピークを持っており, 一次相転移が起きていることがわかる. ポテンシャルエネルギーの変化を見ると, 相転移の前後では大きく変化が見られるものの, 圧力変化に対してはほとんど値が変化していない. 相転移に際して, 高圧側のポテンシャルエネルギーが低くなっているため, 新たな固相が存在していると考えられる. 6.3 節の低圧の領域 ($10 \text{ MPa} < P < 500 \text{ MPa}$) と比較すると, 圧力増加による Coulomb ポテンシャルの減少が緩やかになっており, だんだんと LJ ポテンシャルと壁からのポテンシャルの増加が釣り合っているためである. そのため, エンタルピーの変化にはほとんど圧力と体積の変化しか寄与していない. 体積は, 圧力に対して単調に減少を続けており, 相転移の前後では大きく変化している. 圧力が増加していくと, 高温側と低温側の体積の大小関係

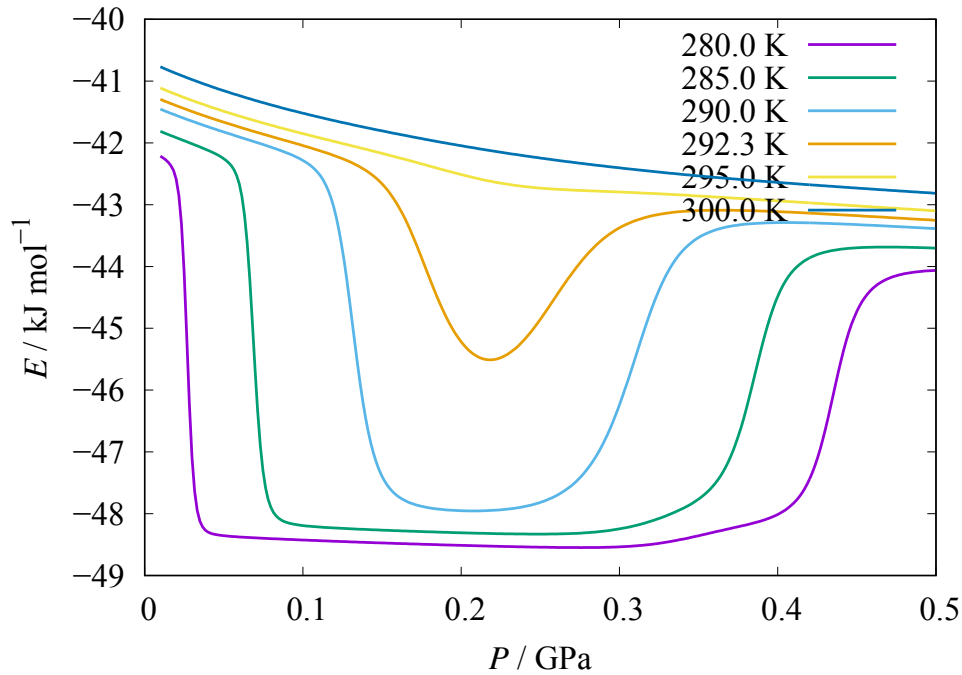


図 6.11 $P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K でのポテンシャルエネルギーの等温線.

が $P = 3.5$ GPa 付近で逆転している．ここでは，固液臨界現象が起こっているとすると，6.3 節と同様に $P = 3.5$ GPa 付近で固体的な臨界流体と液体的な臨界流体の体積が等しくなり，体積の大小関係が逆転している点が存在すると考えられる．

6.4.2 構造解析と拡散

ここで，高圧領域に新たに現れた固相の構造について見ていく．液相は 6.3 節の HDL である (図 6.18)．図 6.36 に固相側の円筒軸に垂直な方向の密度分布関数と軸方向の酸素-酸素間の動径分布関数，スナップショットを示す．スナップショットから，中心部に水分子が鎖状に連なり (酸素原子を赤で示している)，その周りに七角柱型の氷が存在していることがわかる．HDL (図 6.18) と七角柱型の氷の密度分布関数は同様に中心と $r = 3.0$ Å 付近にピークを持っており，中心部分と外側部分に水分子が分かれている．動径分布関数は七角形のリング部分を示す大きなピークと中心部の水分子の鎖を表す小さなピークが交互に繰り返されており，固体的であることがわかる．以降では，この固体を INT(7,0)f と呼ぶ．

6.4.3 自由エネルギー表面の計算

図 6.37 から 6.40 に 1000 MPa, 1500 MPa, 2000 MPa, 2950 MPa での相平衡条件でのエネルギー表面を示す．1000 MPa では，INT(6,0) と LDL や HDL よりも小さいが，液相と固相に対

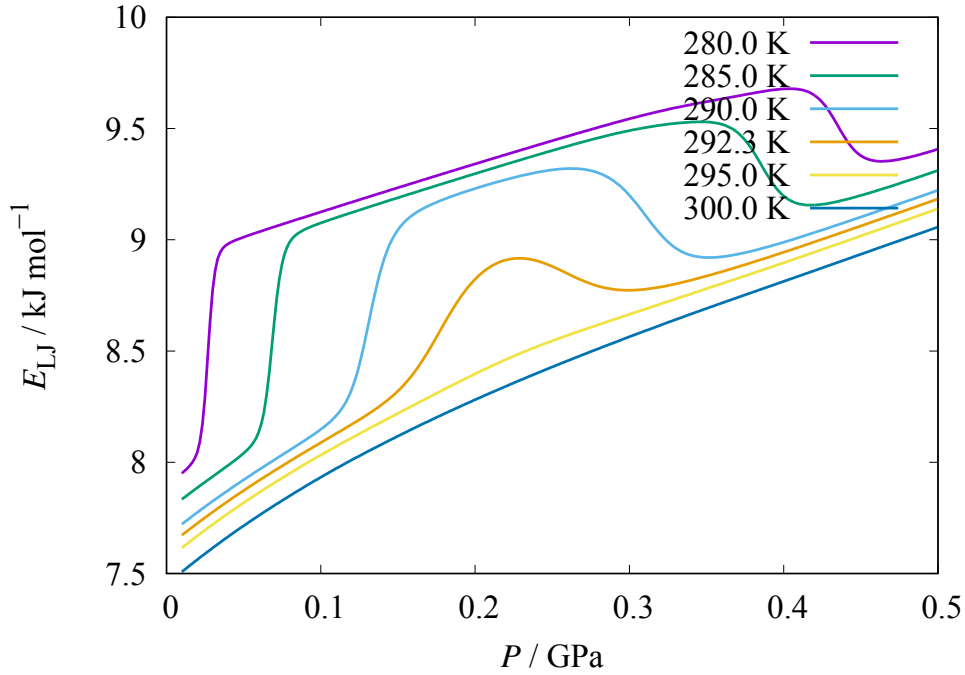


図 6.12 $P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での LJ ポテンシャルの等温線.

応する極小点を確認できる．徐々に圧力を大きくしていくと (図 6.38, 図 6.39) だんだん二つの極小点が近づいていき, 2950 MPa で完全にな一つになっている (図 6.40). したがって, 自由エネルギー表面計算からは, INT(7,0)f と液相の間では固液臨界現象が起こっていると予想できる.

6.4.4 Challa-Landau-Binder パラメータの計算

固液臨界現象が起こっているか確かめるために, 6.3 節と同様に CLB パラメータの計算を行った (図 6.41). INT(6,0) と液相の時とは違い, 体積とエントロピーのそれぞれの CLB パラメータ $\Pi_V^{\min}(P)$, $\Pi_S^{\min}(P)$ とともに $2/3$ に収束している. 本研究では, Π_S^{\min} が $2/3$ に収束する 2950 MPa, 383.3 K を固液臨界点と推定した.

6.5 INT(6,0) と INT(6,0)pf

本節では, 10 MPa $< P < 500$ MPa の範囲で見られた INT(6,0) と部分的に水分子の詰まった INT(6,0)pf との相転移現象について議論する.

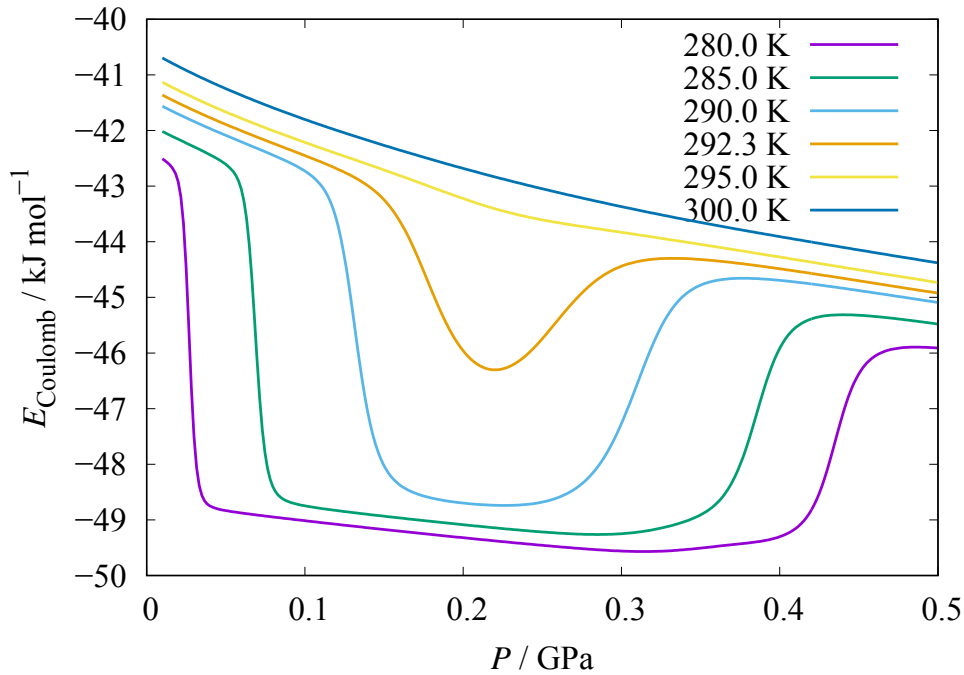


図 6.13 $P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での Coulomb ポテンシャルの等温線.

6.5.1 物理量の温度圧力依存性

各物理量のアンサンブル平均の圧力依存性を図 6.42 から 6.48 に示す. エンタルピーには相転移が起こっているような不連続な変化は見られない. 系全体のポテンシャルエネルギーは低圧領域では圧力が変化してもほとんど変化が見られないが, 各温度で 400 MPa 付近から上では増加している. その内訳を見てみると, LJ ポテンシャルは単調に増加しているが 400 MPa 付近で傾きが変わっている. Coulomb ポテンシャルは単調減少から値が一定に, 壁からのポテンシャルは一定の値から増加に変わっている. 体積は差が小さいものの不連続な変化をしているように見える. 比熱が非常に小さなピークを持っており, 相転移が起こっている可能性が考えられる.

6.5.2 構造解析と拡散

図 6.49 に円筒軸に垂直な方向の密度分布関数, 軸方向の酸素-酸素間の動径分布関数, スナップショットを示す. スナップショットからは, 六角柱型の氷であることがわかるが, INT(6,0) では中空であった場所に水分子が存在していることがわかる. 密度分布関数にも図 6.19 と同様に $r = 3.0$ Å 付近にピークが見られるが, 中心付近にも内部の水分子に対応する小さなピークが存在している. 動径分布関数は INT(6,0) と大きな違いは見られず, 中空部分に入る水分子の数が

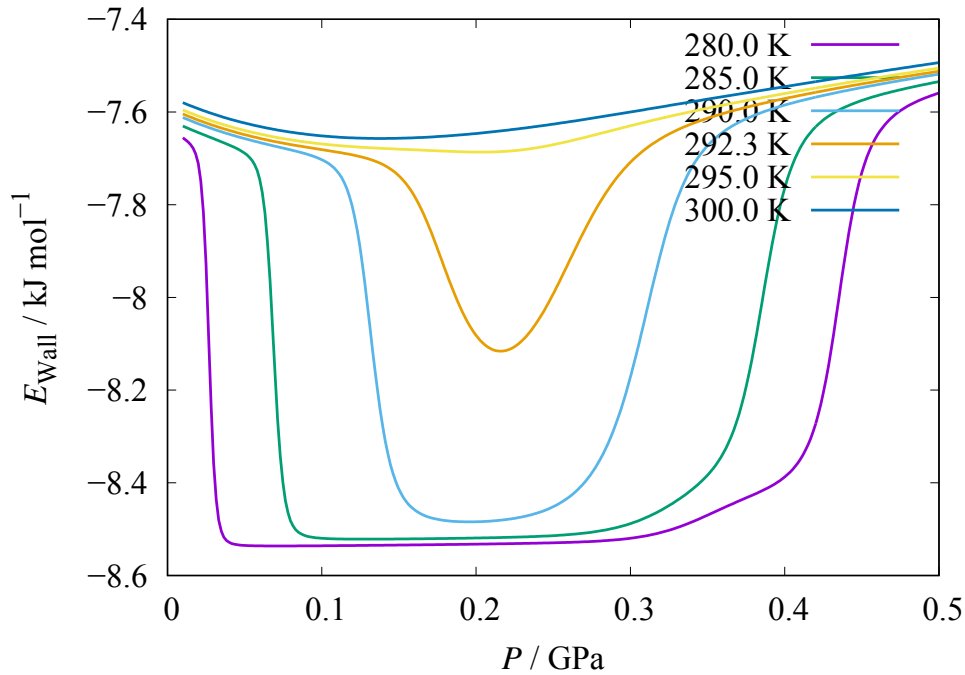


図 6.14 $P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での壁のポテンシャルの等温線。

少ないため図 6.36 で見られるような内部の水分子に対応するピークが見られない。以上から、この固相は部分的に水分子の詰まった六角柱型の準一次元水であることがわかった。以降ではこの構造を INT(6,0)pf と呼ぶ。

6.5.3 自由エネルギー表面の計算

図 6.51, 6.52, 6.53 に 240 K, 260 K, 280 K での相平衡条件における自由エネルギー表面を示す。全てのエネルギー表面において、INT(6,0) と INT(6,0)pf に対応する極小点が見られ、温度が高くなるにつれて障壁が小さくなっている。

相平衡条件より少し圧力の高い条件での (図 6.54, 260 K 及び 500 MPa) での自由エネルギー表面は、複数の極小値を持っている。各状態に対応するスナップショットから確認すると、この極小値は、順に中空部分の水分子が 6 個, 12 個, 18 個, …の時に対応していることがわかった。欠陥のある六角柱氷の格子が安定でないため、六角柱のリング 1 つが壊れて中空の部分に入っているのだと考えられる。これは、シミュレーションの都合上小さな分子数でやっていることに起因して、一つの欠陥が系全体に与える影響が大きいため飛び飛びの粒子数 (ここでは 6 の倍数) しかとれないためであると考えられる。 $N = 420$ の場合、14 個のリングが壊れたときに中空部分に完全に水が詰まった INT(6,0)f の構造になるが、本シミュレーションではそのような構造は得られなかった。そのため、分子数が十分に大きいときには詰まっている粒子数が

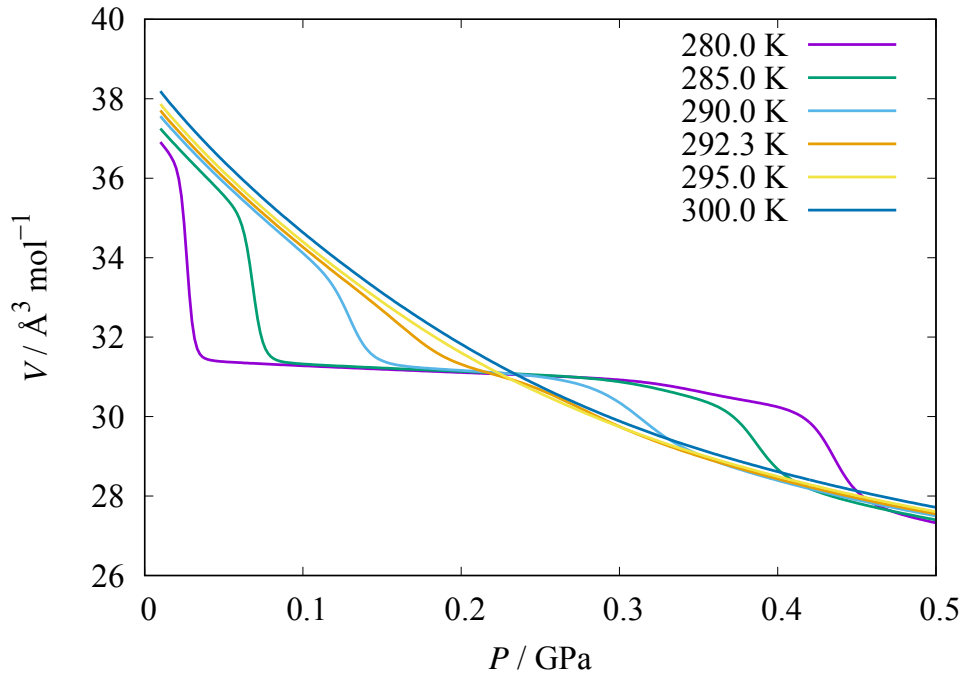


図 6.15 $P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での体積の等温線.

異なる場合の間の自由エネルギー障壁はなくなり，連続に変化すると考えられる．本研究では INT(6,0) と INT(6,0)pf の間は弱い一次相転移であり，それ以降の中空に詰まっていく粒子数の変化は連続に起こると結論づけた．

6.6 全体の相図

これまでの考察から，今回レプリカ交換 MD シミュレーションを行った直径 12.5\AA の CNT に閉じ込められた水の 0.1 MPa から 4.2 GPa までの圧力範囲での相図は，5 つの相が含まれる．中心が空の六角柱型氷 INT(6,0)，中心に水分子のある六角柱型氷 INT(6,0)pf と七角柱型氷 INT(7,0)f，低密度水 LDL と高密度水 HDL である．また，それらの相の間には 2 つの三重点と 1 つの 2 相等容点が存在する．相と相の境界は， $N = 420$ のレプリカ交換 MD シミュレーションから得られた等圧比熱の峰の頂点部分をつなぐことで描いている．

図 6.55 に相図を示す．低圧側から見ていくと， T - P 線図において六角柱氷と低密度水との間の 2 相共存線の傾き (dP/dT) は正である． dP/dT は圧力が大きくなればなるほど大きくなり，2 相等容点 (Isochore end point, IEP) で無限大となる ($dP/dT|_{\text{IEP}} = \infty$)．IEP からさらに圧力を上げていくと， dP/dT は負になり，六角柱氷-七角柱氷-水の三重点へと向かう．このとき，六角柱氷と比較した場合，IEP よりも低圧な領域では液相側の密度が大きく，高圧な領域では液相側の密度が小さくなるということになる．これまで，バルク系では固液等容点の存在は報告されていない．クラジウスクラペイロンの式から，等容点では六角柱氷と液体との間で体積変化がな

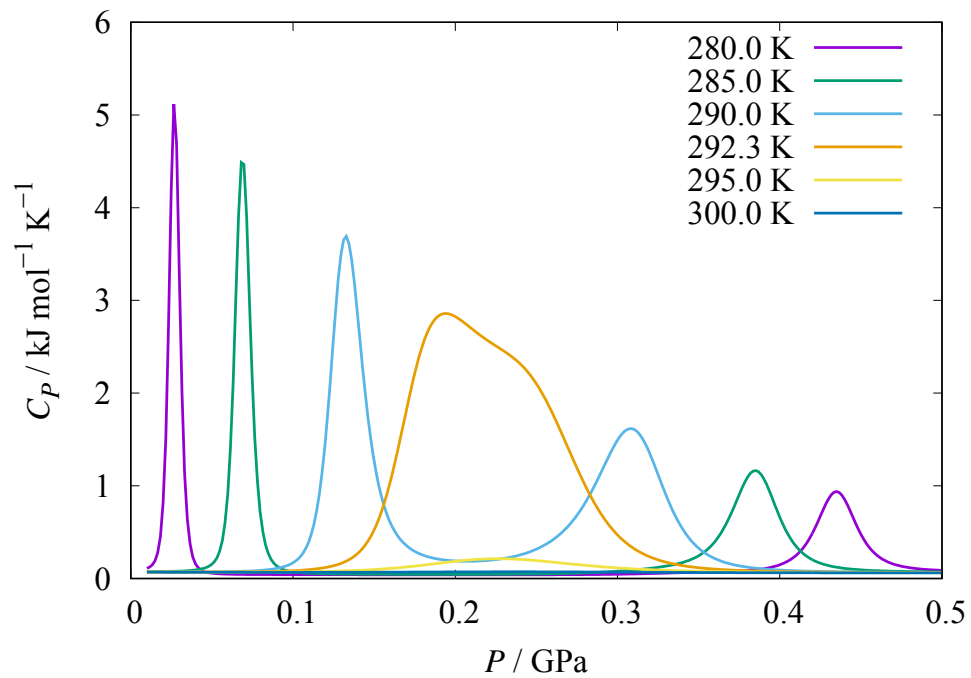


図 6.16 $P < 0.5$ GPa での $T = 280.0$ K, 285.0 K, 290.0 K, 292.3 K, 295.0 K, 300.0 K での定圧比熱の等温線.

いということになる. INT(6,0) は低温領域において圧力が高くなると一部の水のリングが壊れて六角柱の中に詰まる INT(6,0)pf に相転移する. さらに圧力が高くなると, 七角柱氷 INT(7,0)f と液体の間の相転移が起こる. 圧力増加に従って 2 相間の自由エネルギー障壁は徐々に小さくなり, 固液臨界点で固体と液体は区別がつかなくなる.

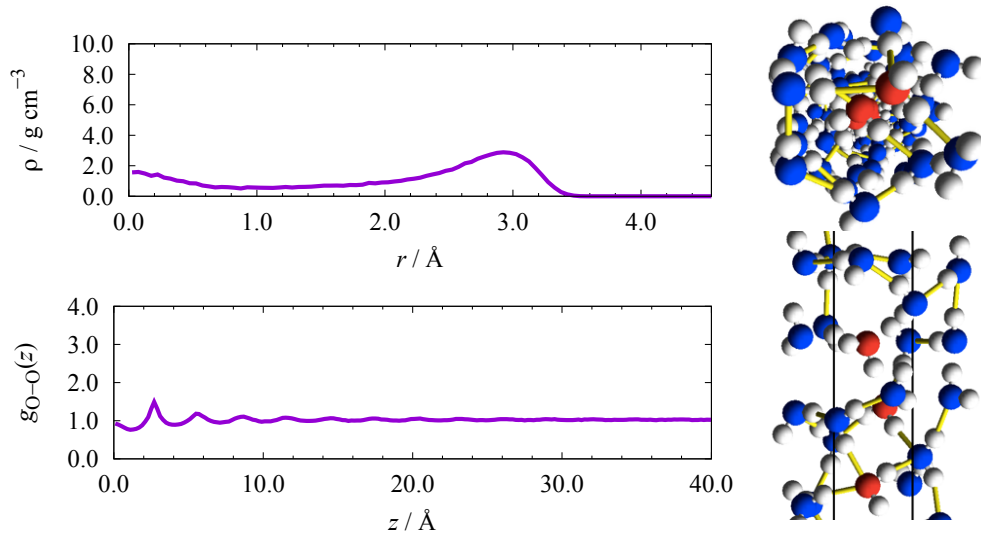


図 6.17 $T = 279.2 \text{ K}$, $P = 10 \text{ MPa}$ での低密度水 (相 1) の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の動径分布関数と (右) スナップショット.

6.7 結論

GPU を用いて高速化したレプリカ交換 MD シミュレーションを直径 12.5 \AA の CNT 内に閉じ込められた水分子系に適用し, 以下の知見を得た.

- $10 \text{ MPa} < P < 500 \text{ MPa}$ において, 六角柱型の準一次元氷 (INT(6,0)) は圧力-温度線図において液相との相平衡線が横に凸な曲線を描き, $\frac{dP}{dT} > 0$ の領域では低密度液体 (LDL) と接し, 相平衡線の頂点に当たる固相と液相の体積が等しくなる点 (固液等容点, $\frac{dP}{dT} = \infty$) を境に高密度液体 (HDL) に接する. 二種類の液体は固液等容点以下の温度では INT(6,0) に隔てられて分かれているが, 固液等容点より高い温度ではその区別がつかなくなる.
- $P > 1000 \text{ MPa}$ の領域の固液臨界現象が予測されていた温度圧力条件において, 自由エネルギー表面の固相液相間の自由エネルギー障壁が徐々に小さくなり, 2950 MPa において完全にエネルギー障壁がなくなる. エントロピーの Challa-Landau-Binder パラメータも $2/3$ に収束しており, $N \rightarrow \infty$ の極限でも固液相転移現象が起こると予想される.
- INT(6,0) は圧力が大きくなるとその中空部分に水分子が詰まる INT(6,0)pf 構造へと相転移し, 圧力を上げていくとより多くの水分子が中へ詰まるようになる.

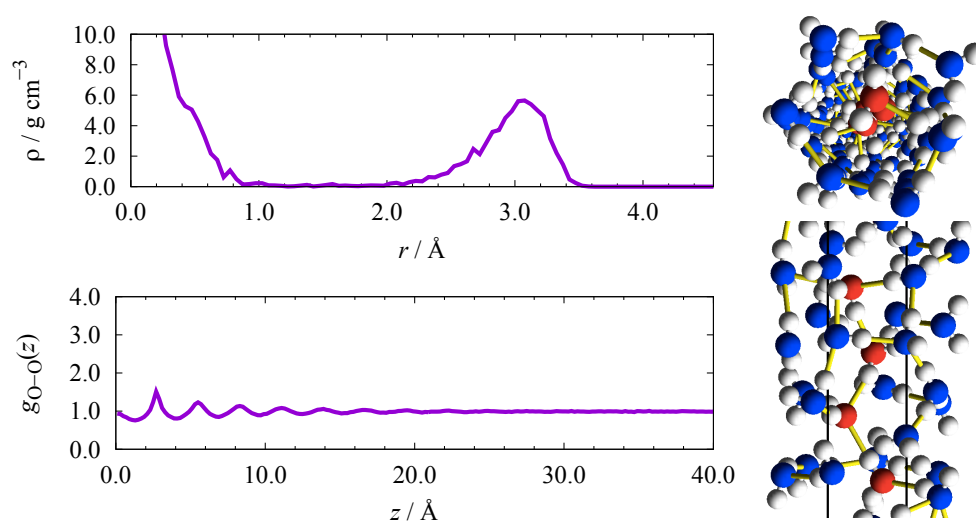


図 6.18 $T = 282.0 \text{ K}$, $P = 528.6 \text{ MPa}$ での高密度水 (相 3) の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の動径分布関数と (右) スナップショット.

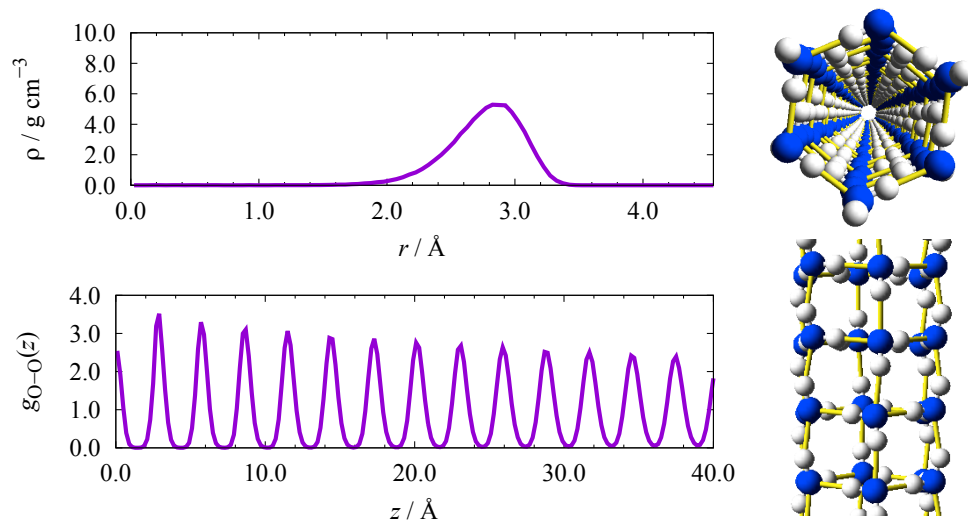


図 6.19 $T = 276.8 \text{ K}$, $P = 100 \text{ MPa}$ での六角柱型氷 (相 2) の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の動径分布関数と (右) スナップショット.

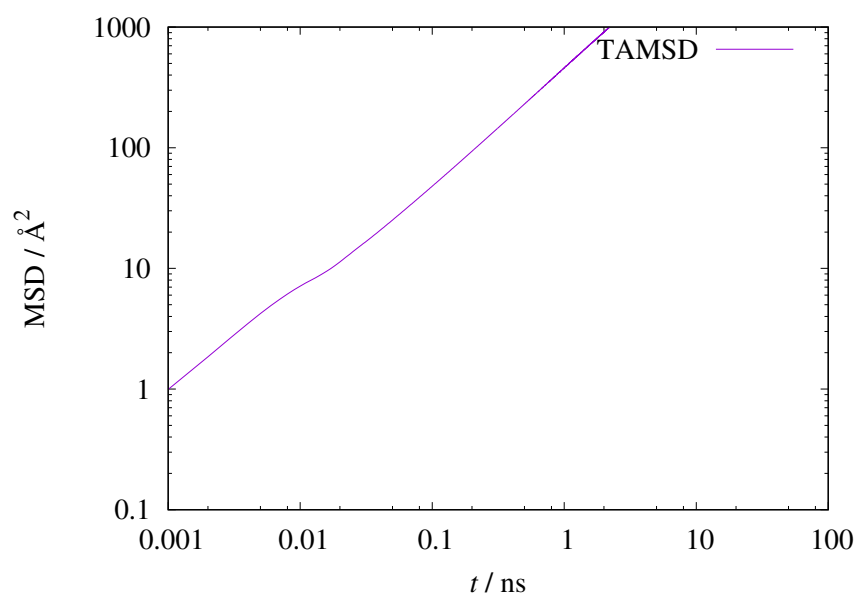


図 6.20 低密度水 (LDL) の平均二乗変位.

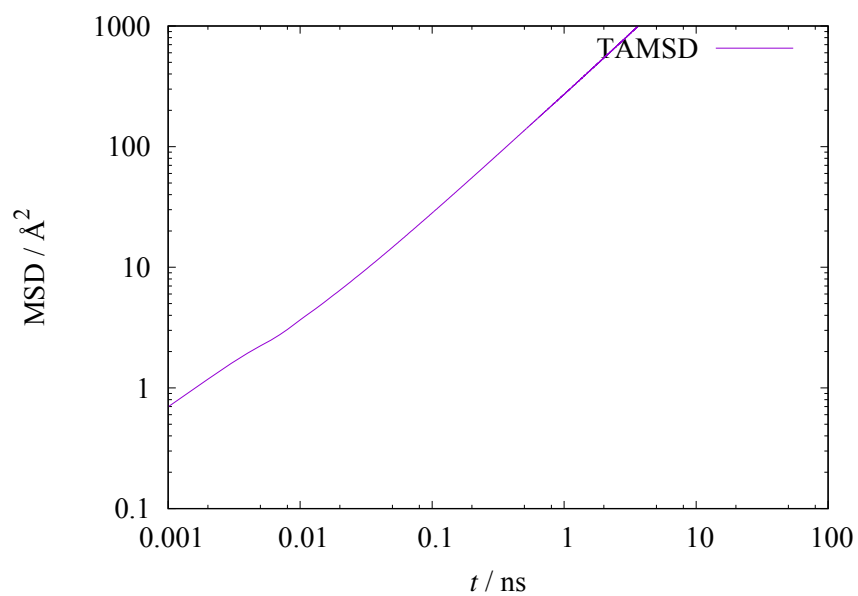


図 6.21 高密度水 (HDL) の平均二乗変位.

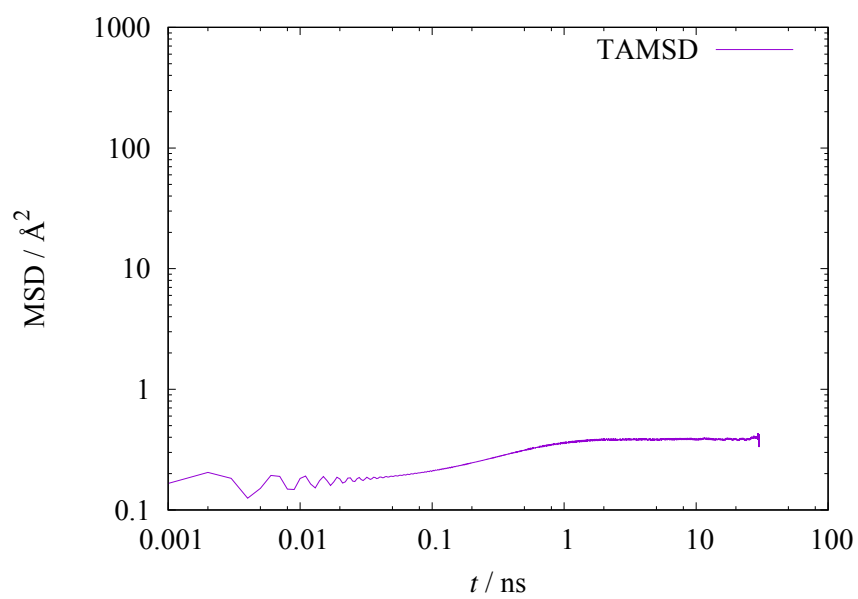


図 6.22 六角柱型氷 (INT(6,0)) の平均二乗変位.

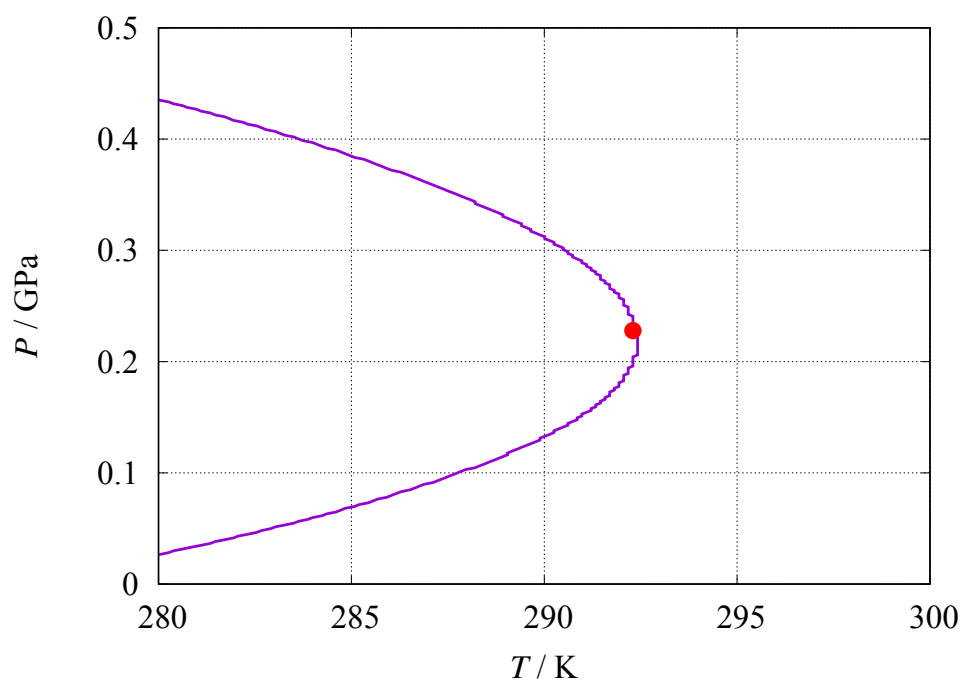


図 6.23 $0.1 \text{ MPa} < P < 500 \text{ MPa}$, $280 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ の相図. 赤い点は液体と固体の体積が等しくなる固液等容点.

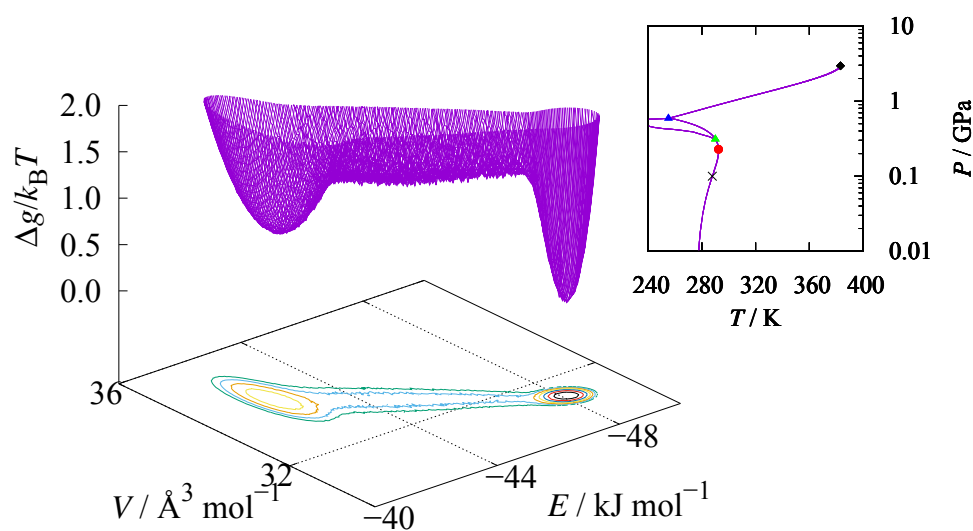


図 6.24 $P = 100 \text{ MPa}$ での (左) 自由エネルギー表面と (右) その相図上の位置 (×印). 自由エネルギー表面は, 0.2 毎の等高線が E - V 平面に射影されている. 相図上の黒×が自由エネルギー平面を描いている温度・圧力条件を示している. 低エネルギー (右) 側の谷が固相, 高エネルギー (左) 側の谷が液相に対応する.

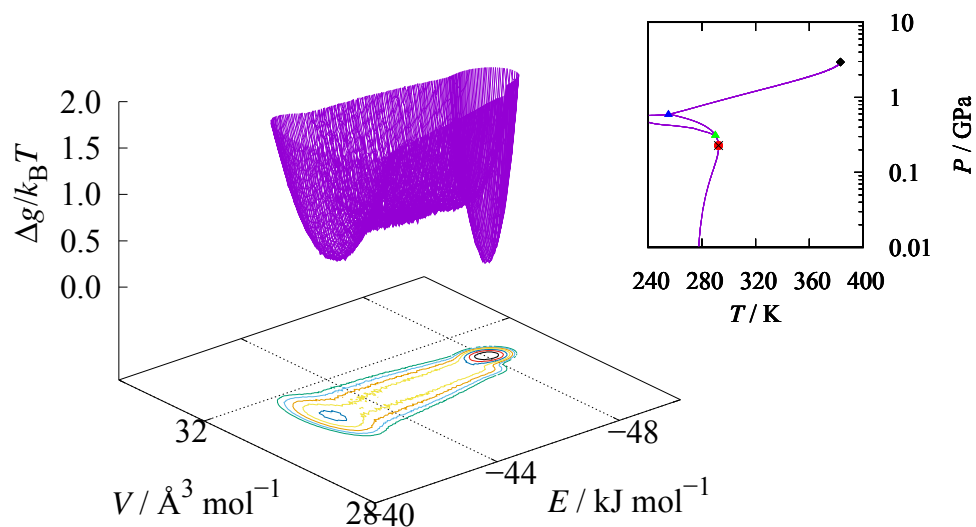


図 6.25 $P = 228 \text{ MPa}$ での (左) 自由エネルギー表面と (右) その相図上の位置 (×印). $P = 100 \text{ MPa}$ の時と同様.

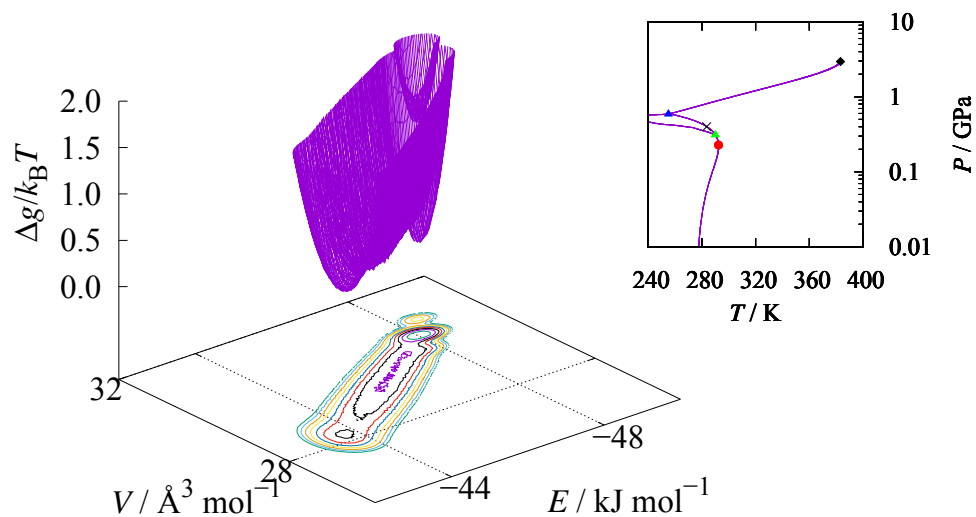


図 6.26 $P = 400 \text{ MPa}$ での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置 (×印). $P = 100 \text{ MPa}$ の時と同様.

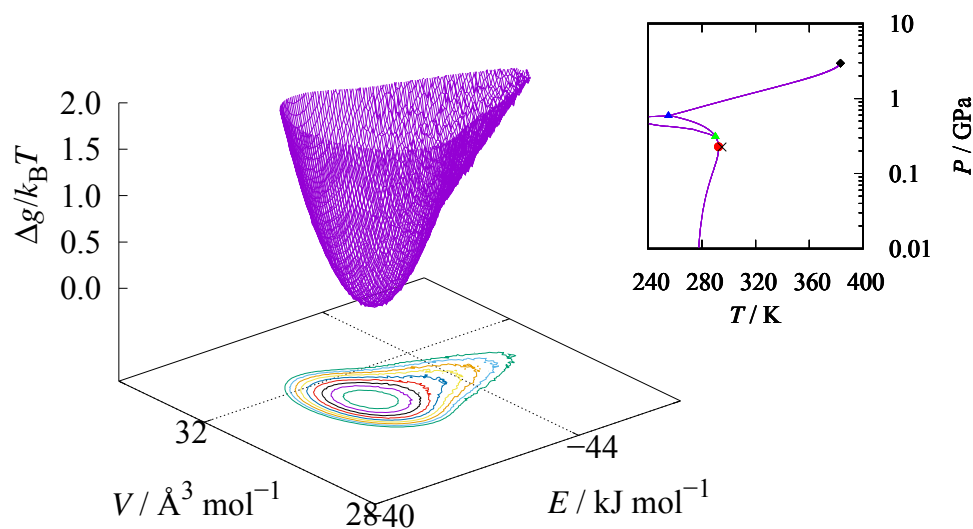


図 6.27 $P = 225.8 \text{ MPa}$, $T = 295.0 \text{ K}$ での (左) 自由エネルギー表面と (右) その相図上の位置 (×印). $P = 100 \text{ MPa}$ の時と同様. 固液平衡条件に近いので, 低エネルギー (固相) 側に膨らみが見えている.

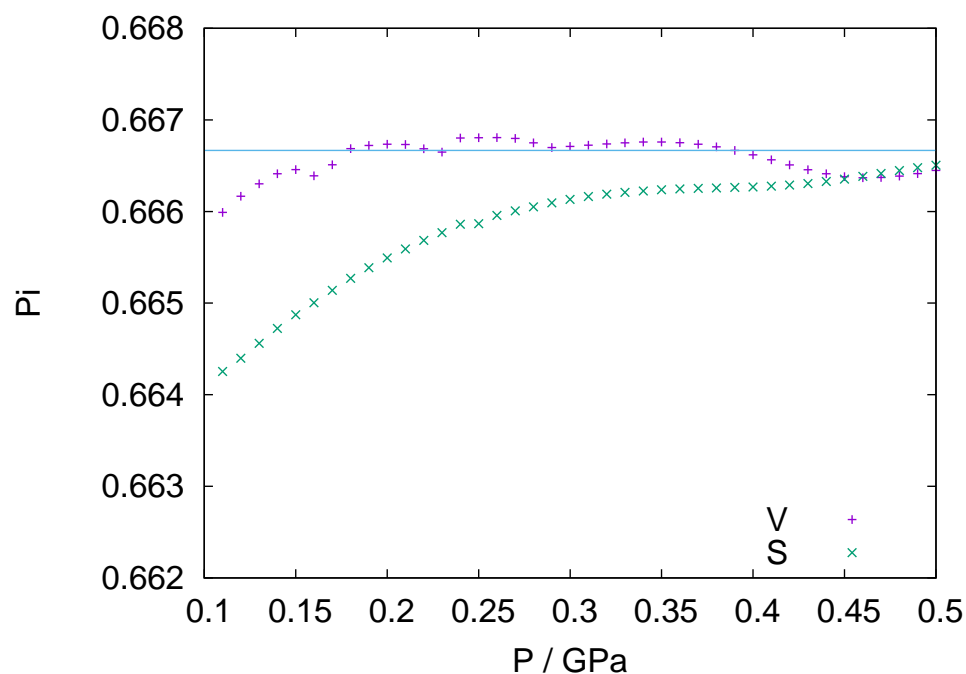


図 6.28 $100 \text{ MPa} < P < 500 \text{ MPa}$ における有限サイズ効果の解析. 体積 (紫) とエントロピー (緑) の CLB パラメータ. 体積の CLB パラメータは $2/3$ に漸近するが, エントロピーの CLB パラメータは $2/3$ より低い値を持つ.

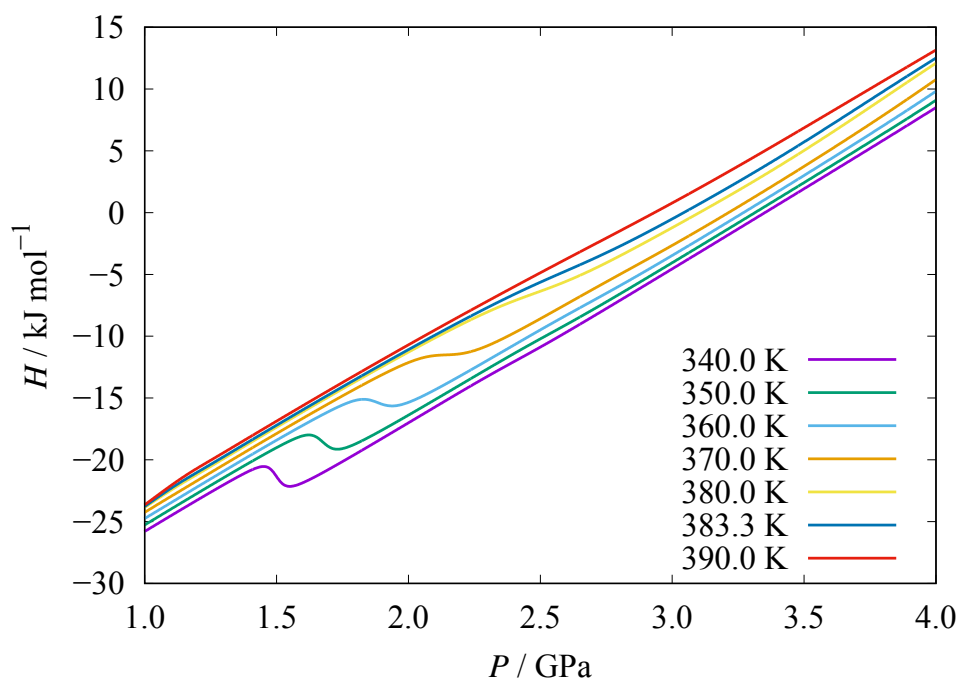


図 6.29 $1.0 \text{ GPa} < P < 4.0 \text{ GPa}$ での $T = 340 \text{ K}$, 350.0 K , 360.0 K , 370.0 K , 380.0 K , 383.3 K , 390.0 K でのエンタルピー. 383.3 K は固液臨界点の温度.

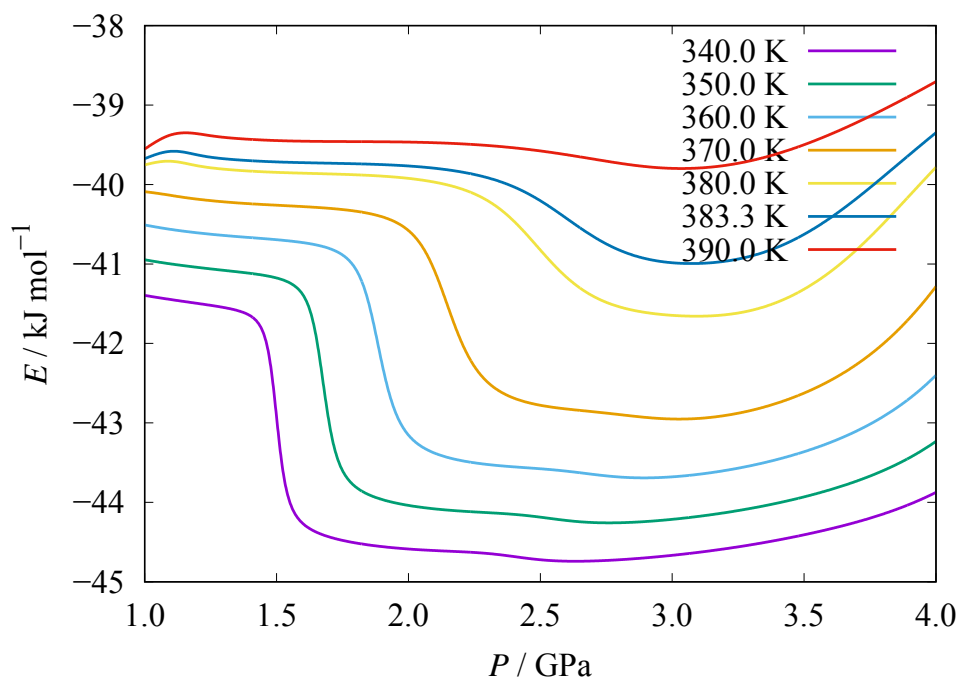


図 6.30 $1.0 \text{ GPa} < P < 4.0 \text{ GPa}$ での $T = 340 \text{ K}$, 350.0 K , 360.0 K , 370.0 K , 380.0 K , 383.3 K , 390.0 K でのポテンシャルエネルギー

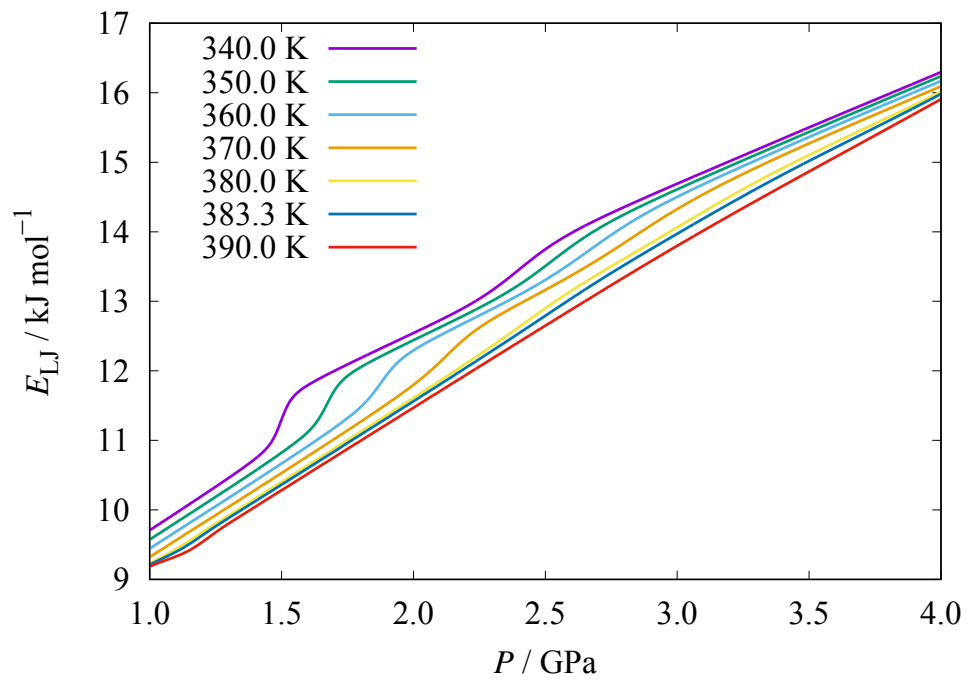


図 6.31 1.0 GPa < P < 4.0 GPa での $T = 340$ K, 350.0 K, 360.0 K, 370.0 K, 380.0 K, 383.3 K, 390.0 K での LJ ポテンシャル.

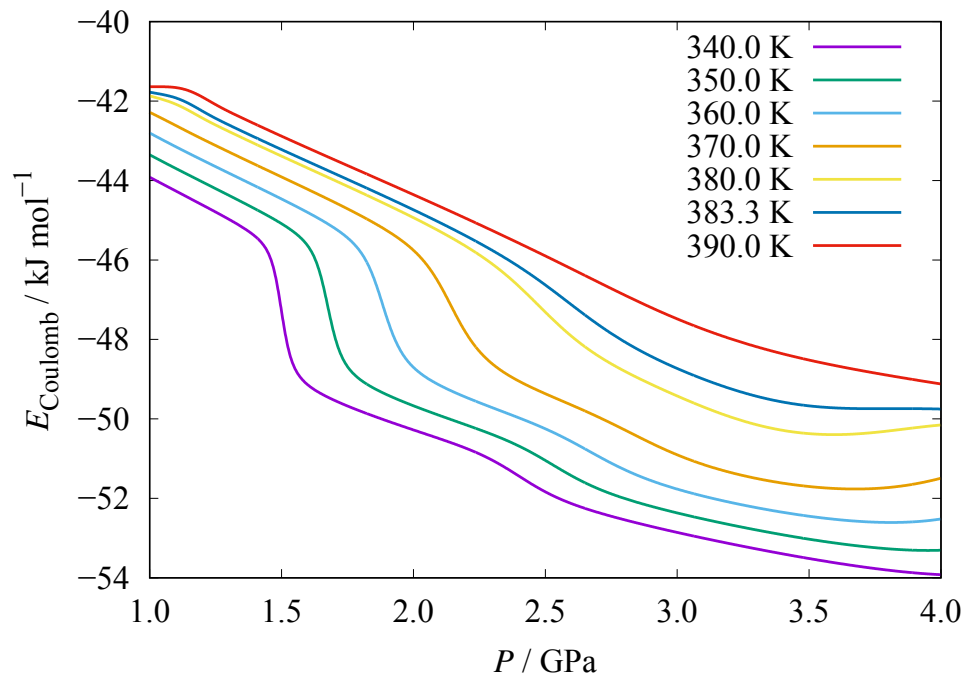


図 6.32 1.0 GPa < P < 4.0 GPa での $T = 340$ K, 350.0 K, 360.0 K, 370.0 K, 380.0 K, 383.3 K, 390.0 K での Coulomb ポテンシャル.

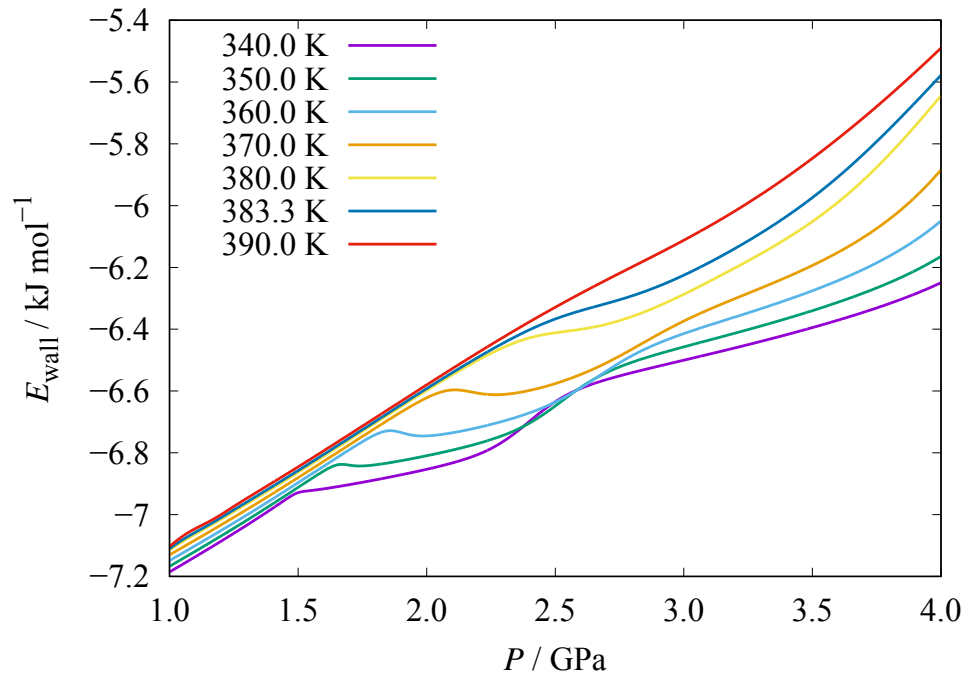


図 6.33 $1.0 \text{ GPa} < P < 4.0 \text{ GPa}$ での $T = 340 \text{ K}$, 350.0 K , 360.0 K , 370.0 K , 380.0 K , 383.3 K , 390.0 K での壁のポテンシャル.

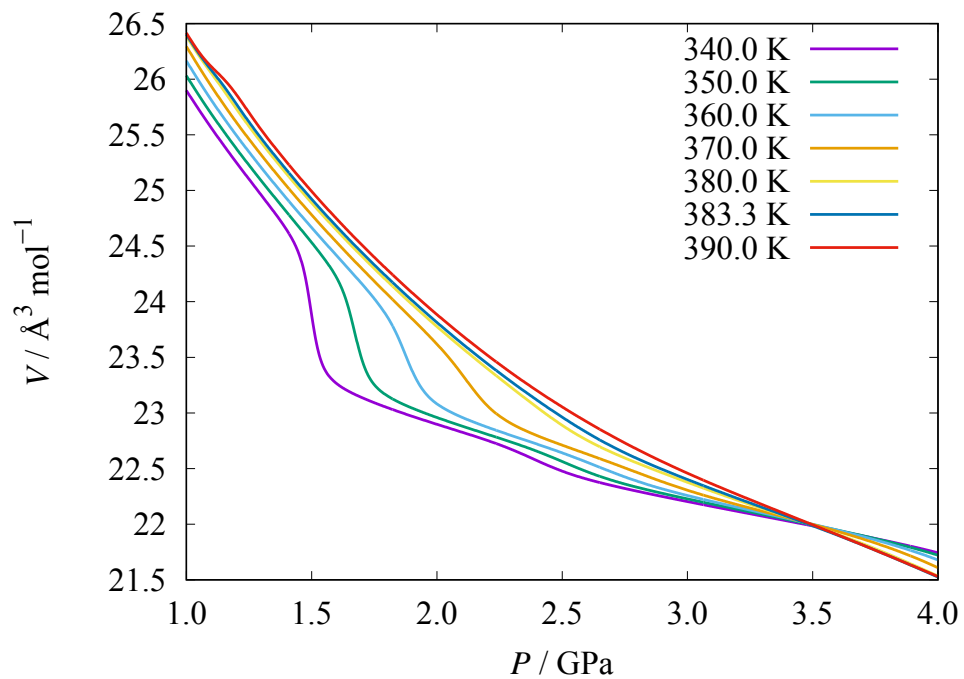


図 6.34 $1.0 \text{ GPa} < P < 4.0 \text{ GPa}$ での $T = 340 \text{ K}$, 350.0 K , 360.0 K , 370.0 K , 380.0 K , 383.3 K , 390.0 K での体積.

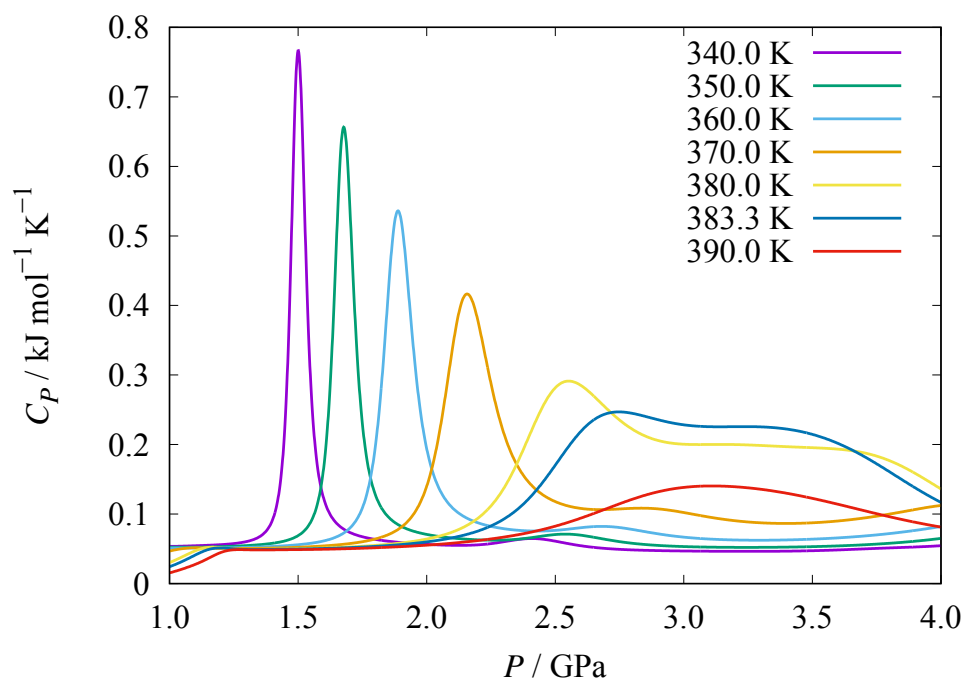


図 6.35 $1.0 \text{ GPa} < P < 4.0 \text{ GPa}$ での $T = 340 \text{ K}, 350.0 \text{ K}, 360.0 \text{ K}, 370.0 \text{ K}, 380.0 \text{ K}, 383.3 \text{ K}, 390.0 \text{ K}$ での等圧比熱.

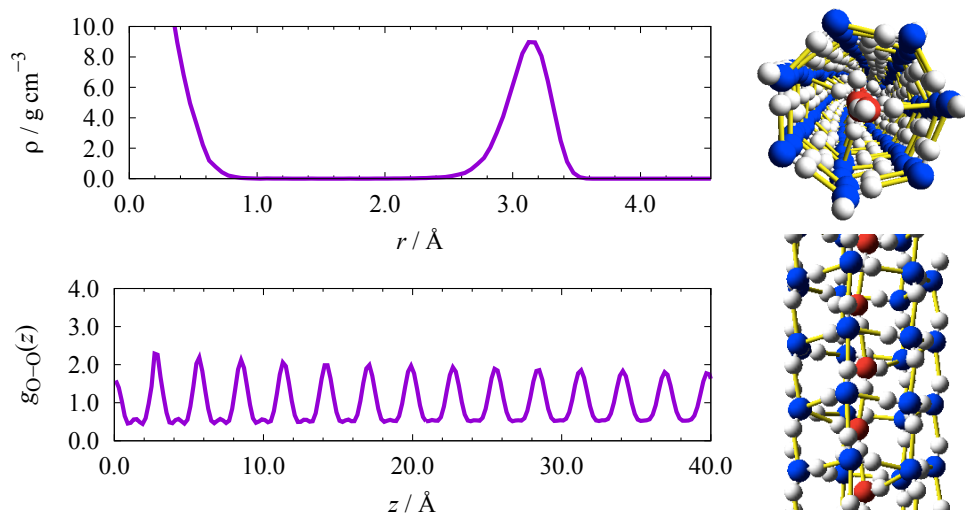


図 6.36 $T = 281.2 \text{ K}, P = 1000 \text{ MPa}$ での中心に水分子の詰まった七角柱氷の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の動径分布関数と (右) スナップショット.

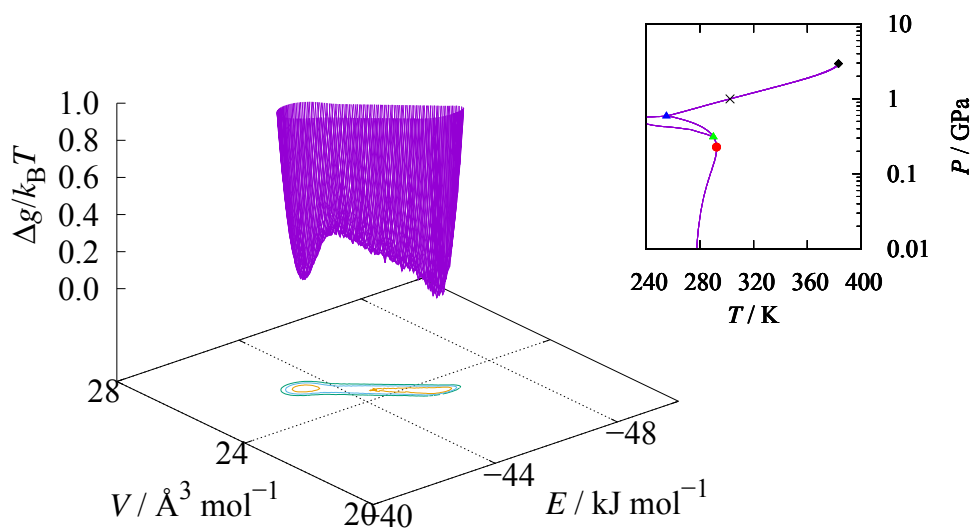


図 6.37 $P = 1.00 \text{ GPa}$, $T = 302.4 \text{ K}$ での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の挿図上での位置 (×印). 低エネルギー (右) 側に INT(7,0)f に, 高エネルギー (左) 側に液相に対応する谷が見えている.

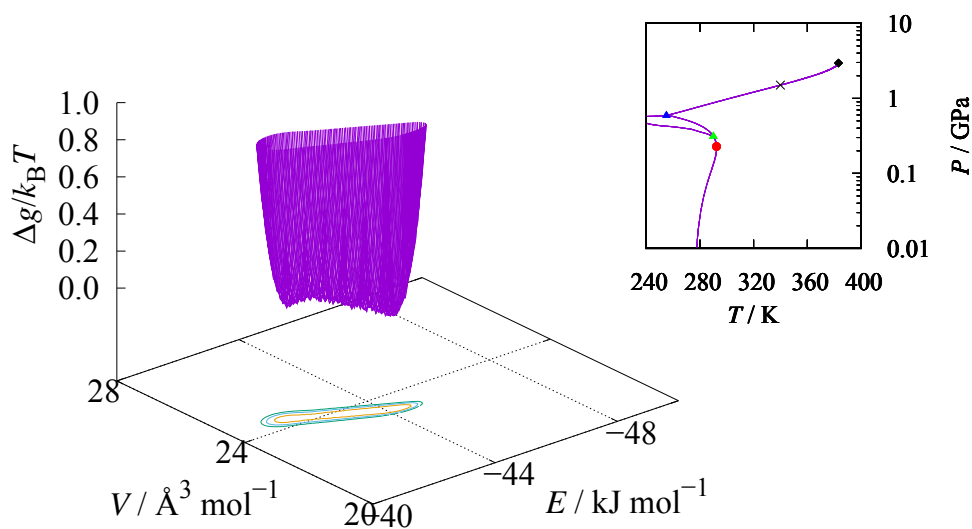


図 6.38 $P = 1.50 \text{ GPa}$, $T = 339.3 \text{ K}$ での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置 (×印). 図 6.37 に比べて谷と谷の間の丘が下がってきている.

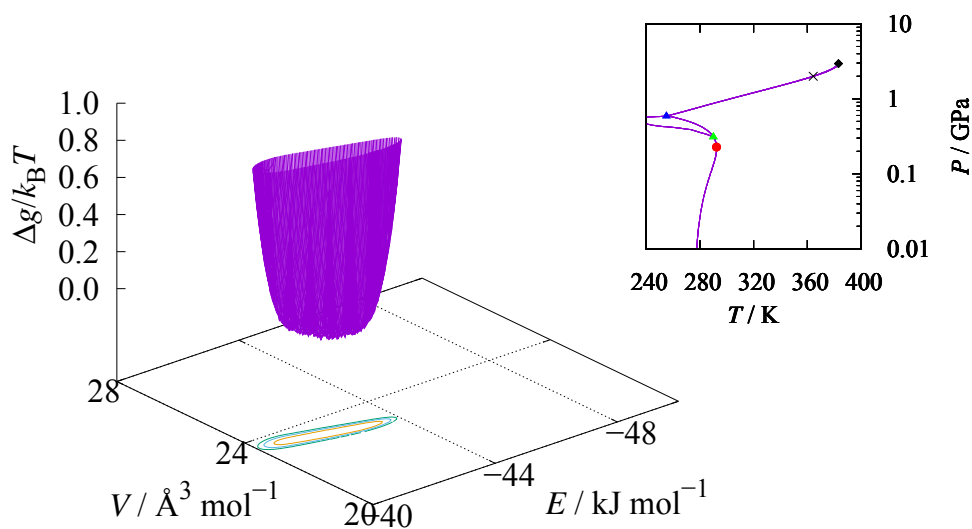


図 6.39 $P = 2.00 \text{ GPa}$, $T = 364.3 \text{ K}$ での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置 (×印). 二つの谷が合わさり, ほとんど見えなくなっている.

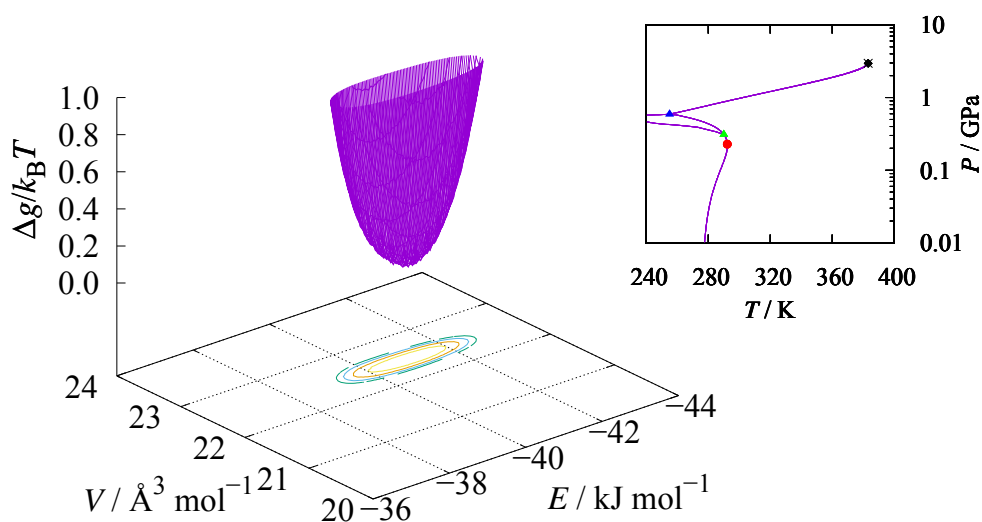


図 6.40 $P = 2.95 \text{ GPa}$, $T = 383.3 \text{ K}$ での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置 (×印). 極小点が一つになっており, 固相と液相の間に自由エネルギー障壁が存在しない.

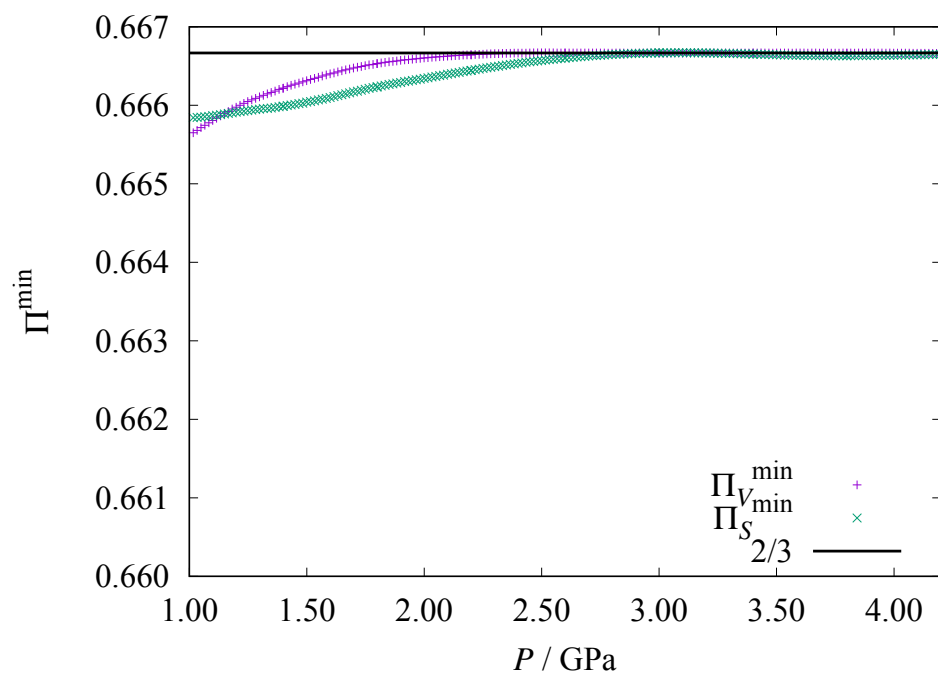


図 6.41 1.0 GPa < P < 4.2 GPa における有限サイズ解析. 体積 (紫) とエントロピー (緑) の CLB パラメータ. 体積・エントロピー両方の CLB パラメータが $2/3$ に漸近している.

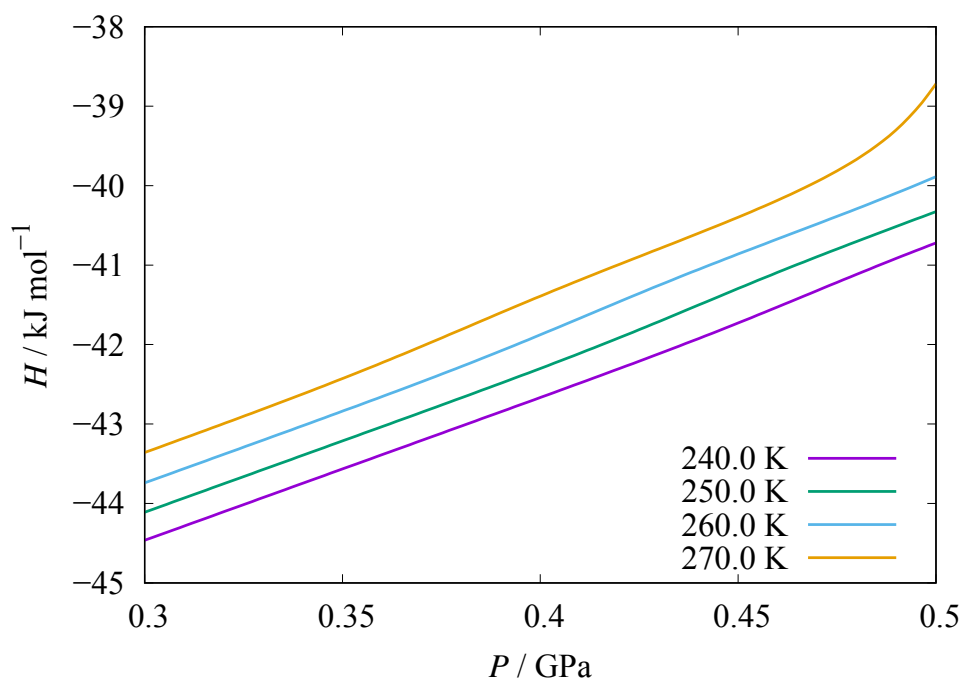


図 6.42 $P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K でのエンタルピー.

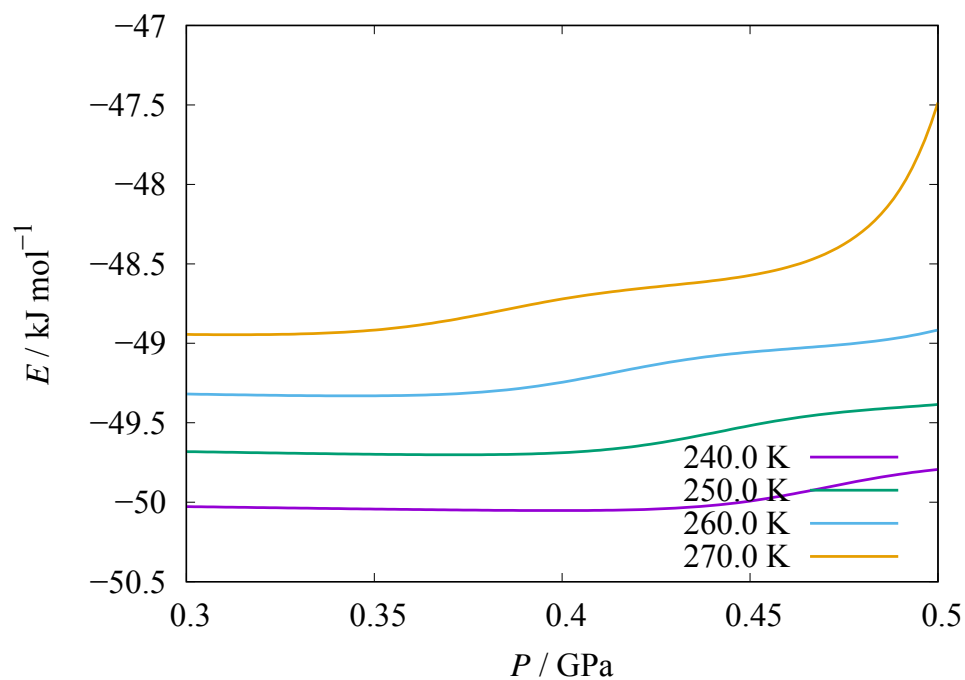


図 6.43 $P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K でのポテンシャルエネルギーの圧力依存性.

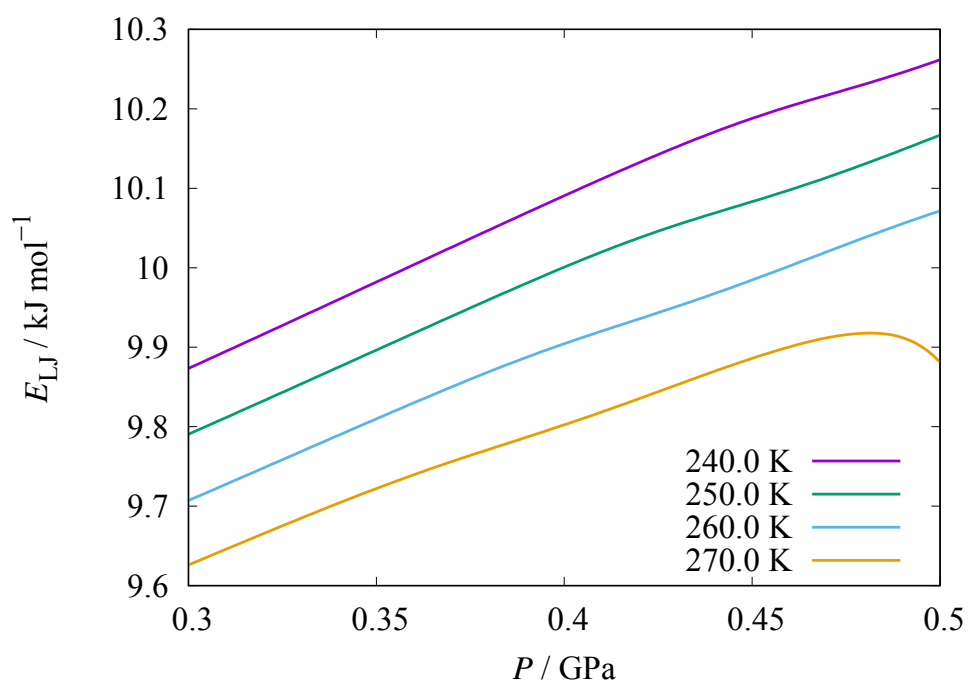


図 6.44 $P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での LJ ポテンシャルの圧力依存性

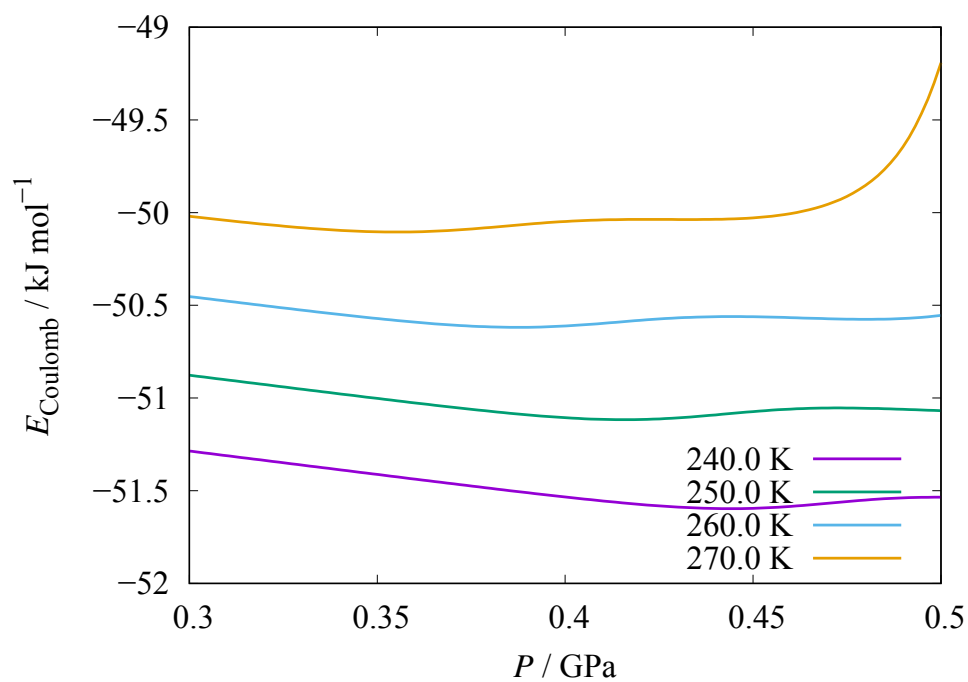


図 6.45 $P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での Coulomb ポテンシャルの圧力依存性.

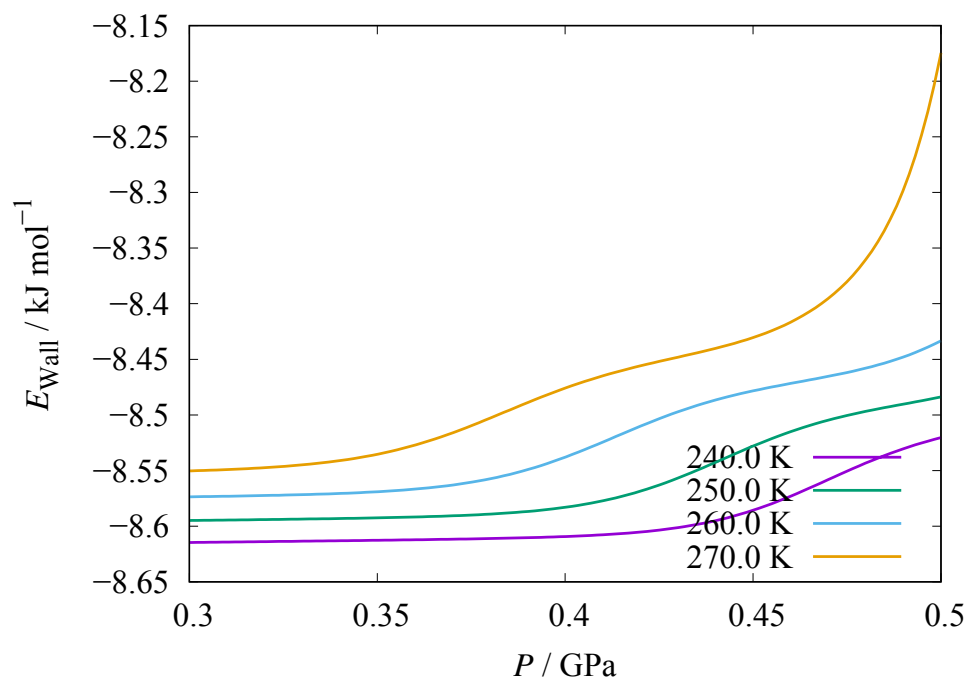
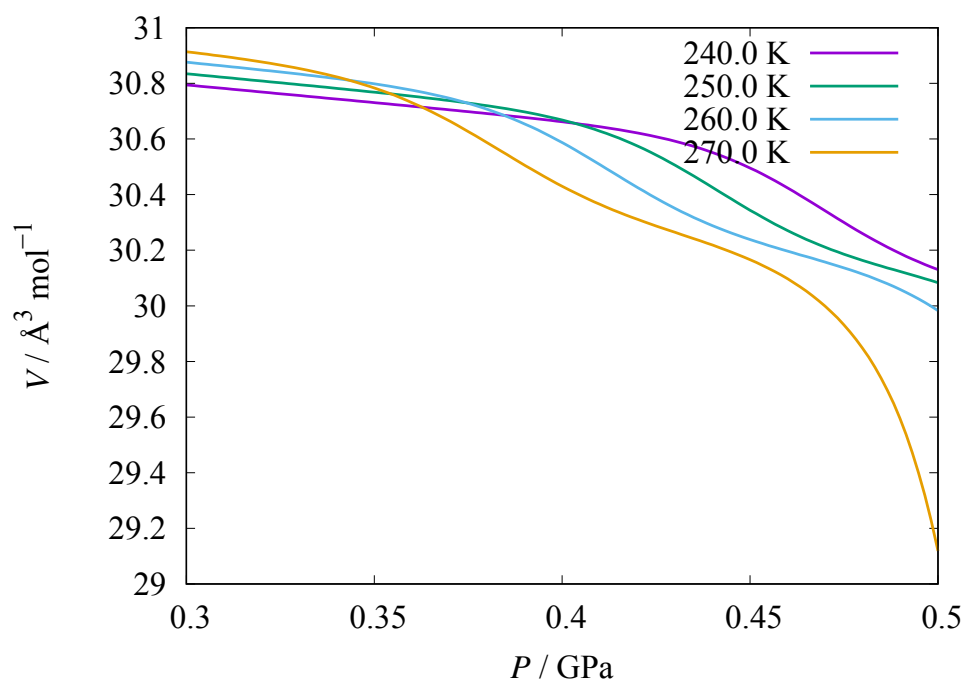
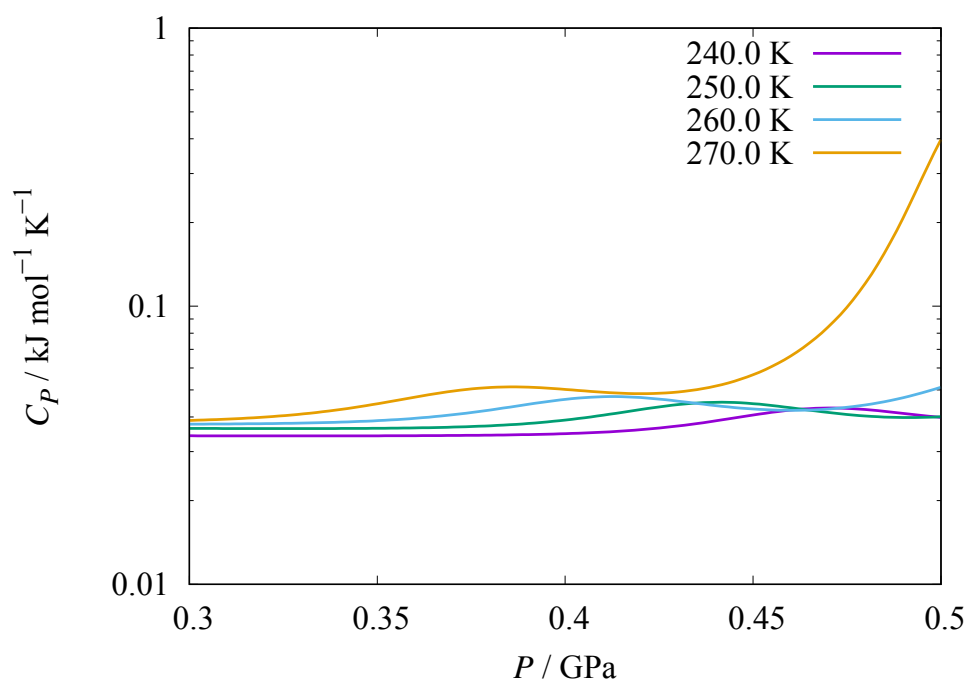


図 6.46 $P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での壁からのポテンシャルの圧力依存性.

図 6.47 $P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での体積.図 6.48 $P < 0.5$ GPa での $T = 240.0$ K, 250.0 K, 260.0 K, 270.0 K での等圧比熱.

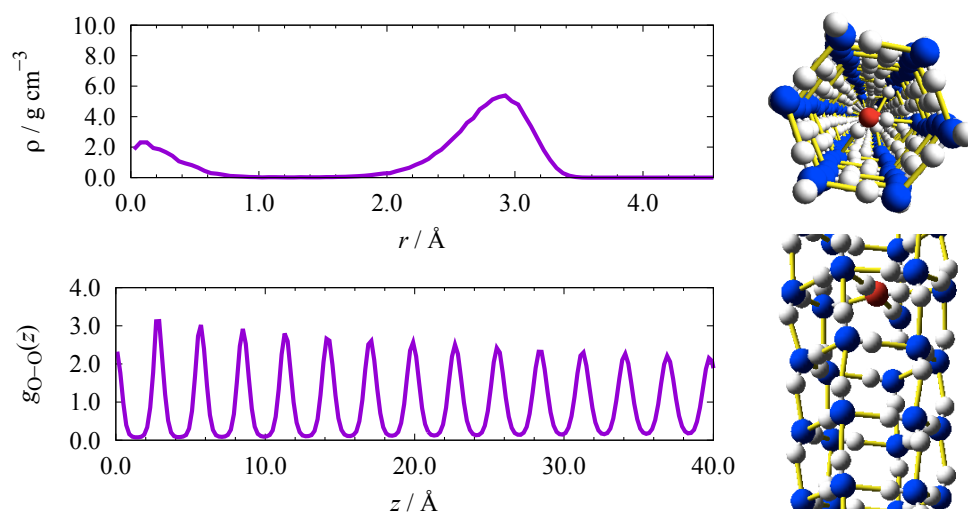


図 6.49 $T = 276.8 \text{ K}$, $P = 400 \text{ MPa}$ での部分的に水分子の詰まった六角柱型氷の (左上) 円筒半径方向の密度分布関数, (左下) ナノチューブ軸方向の酸素酸素間動径分布関数と (右) スナップショット.

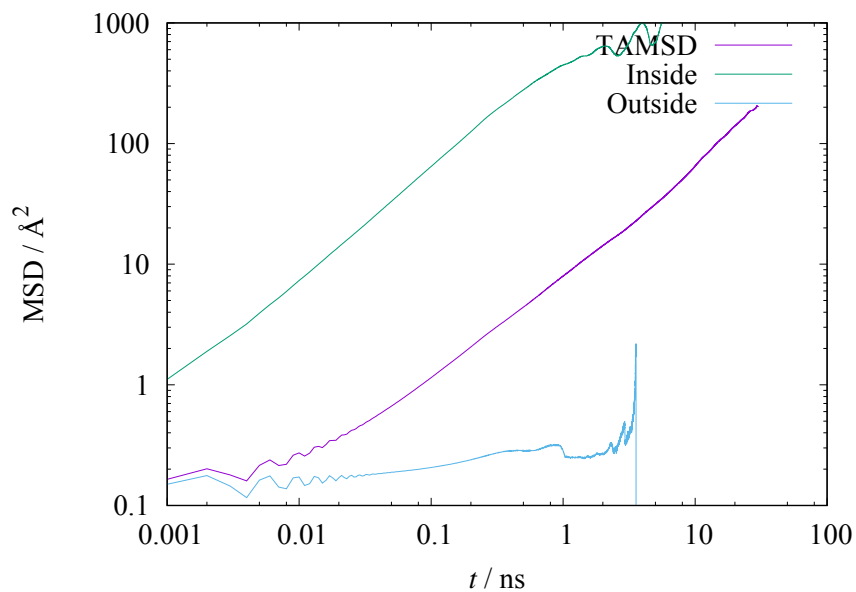


図 6.50 部分的に中心に水分子が詰まった六角中型氷の (紫) 全ての分子, (緑) 中心部分の分子のみ, (水色) 六角柱部分の分子のみの平均二乗変位.

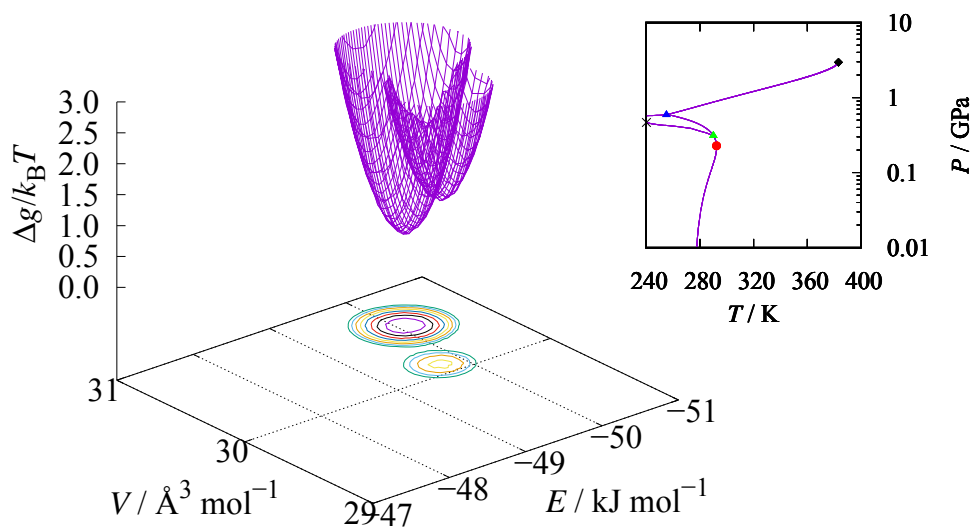


図 6.51 465 MPa, 240 K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置 (×印). 体積が大きい (奥) 側が INT(6,0), 小さい (手前) 側の谷が INT(6,0)pf に対応する.

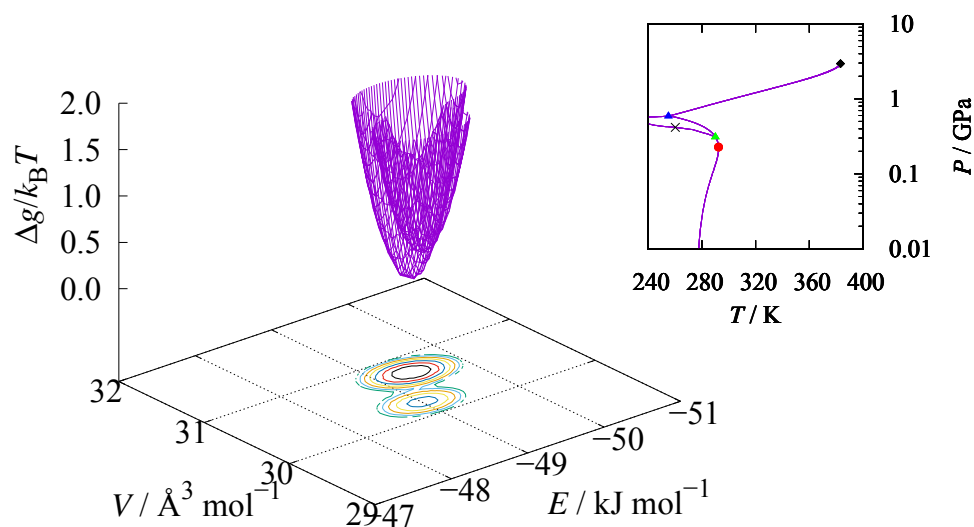


図 6.52 416.8 MPa, 260 K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置 (×印). 図 6.51 と同様.

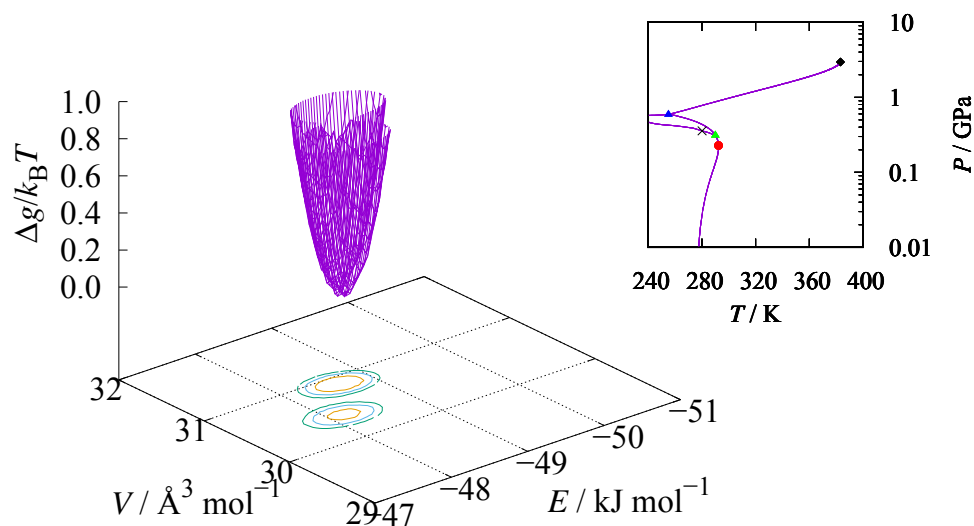


図 6.53 357 MPa, 280 K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置 (×印). 図 6.51 と同様.

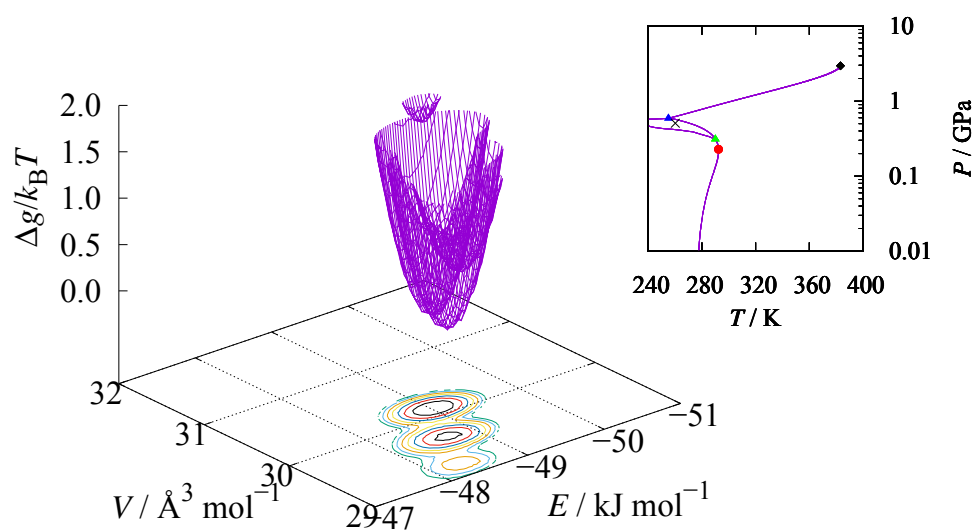


図 6.54 500 MPa, 260 K での (左) 自由エネルギー表面と (右) その条件の相図上での位置 (×印). 中空に詰まっている水分子が違う構造に対応する複数の谷が見えている.

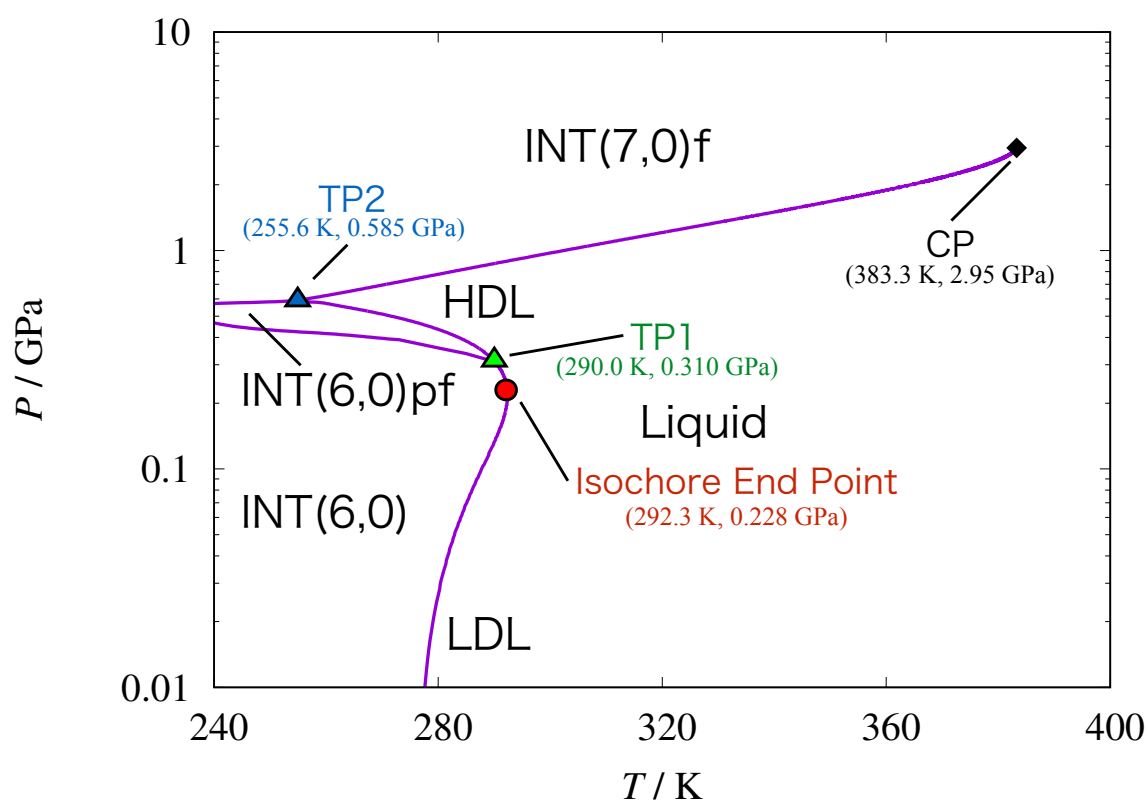


図 6.55 直径 12.5Å の CNT に閉じ込められた水の $T-P$ 線図. 低圧側 (<600 MPa) では INT(6,0) および INT(6,0)pf に隔てられて LDL と HDL が存在する. 固液等容点 (IEP) より高温では LDL と HDL の区別はつかなくなる. 高圧側 (>600 MPa) では, 固液臨界点 (CP) で INT(7,0)f と液相の区別がなくなる. INT(6,0)・INT(6,0)pf・HDL の三重点を TP1, INT(6,0)pf・INT(7,0)f・HDL の差重点を TP2 とした.

第 7 章

結言

本論文では、直径 12.5 Å の CNT に閉じ込められた準一次元の水の系に対して、レプリカ交換分子動力学シミュレーションを適用して、その相挙動について研究を行った。

多数のレプリカを用いて広い温度・圧力範囲における相挙動を解析するために、GPU を用いて計算の高速化を図った。多数の演算コアを持ち、並列計算に特化した GPU の性能を引き出すため、GPU に搭載されている複数のマルチプロセッサの一つまたは複数のレプリカの MD シミュレーションを割り当て、マルチプロセッサ内で並列に MD シミュレーションを実行するように実装を行った。これにより、粒子数が小さくても比較的大きなサイズを扱うことができる準一次元系のシミュレーションにおいても、GPU の演算性能を引き出す並列数を確保することを可能にした。テストケースとして、108 粒子および 256 粒子のバルクアルゴン系にレプリカ交換 MD シミュレーションを適用し、先行研究と比較し計算結果の検証を行った。DS-CUDA と呼ばれる GPU 仮想環境を利用し、計算速度としては NVIDIA GeForce GTX 560 Ti を使用し、シングル GPU で 196.3 GFlops, 最大 64GPU を用いて 8.13 TFlops を達成した。バルクアルゴン系のシミュレーションで確認された計算のボトルネックとなる相互作用計算時の無駄な計算を解消するために、準一次元系に向けては円筒軸座標で分子をソートし、カットオフ長に合わせて隣接する分子群としか相互作用計算を行わないことで無駄な演算を減らし、最適化を行った。

GPU を用いて高速化したレプリカ交換 MD シミュレーションを直径 12.5 Å の CNT 内に閉じ込めた水の系に適用した。異なる水モデルにおいて、同様の固相が現れるかを確認するため、比較的狭い温度・圧力条件において TIP3P, TIP4P, TIP5P の 3 つの水モデルにおいて、シミュレーションを行った。各モデルにおいて相平衡条件は異なるものの同様の固相 (INT(6,0)) および液相を呈することが確認された。モデル間での相平衡温度は、バルクの氷のときと閉じ込め系の氷のときで、大小関係が変わることがわかった。エンタルピーや比熱などの物理量の温度・圧力依存性を計算し、比熱のピーク位置から液相、準一次元六角柱型氷相、準一次元七角柱型氷相の間の相平衡条件を決定し、温度-圧力線図を描いた。準一次元六角柱型氷は、固液平衡線上において低圧では液体よりも密度が高いが、圧力を上げていくとある圧力を境に密度の大小が逆転する。固相と液相の密度が等しくなる点を固液等容点とした。さらに、円筒軸方向の動径分布関数、円筒半径方向の密度分布関数および平均二乗変位などの構造・動的解析を行い、準一次元

六角柱型氷の相に隔てられた液相が、高密度液体と低密度液体の二つの相に分類できることを示し、この二つの液体は、準一次元六角柱型氷と液相の密度が等しくなる固液等容点より高温では、区別がつかなくなることを自由エネルギー平面計算から確認した。また、先行研究 [22] で固液臨界点の存在が示唆されている温度・圧力領域において、自由エネルギー計算とエントロピーの Challa-Landau-Binder パラメータの計算から、準一次元六角柱型氷と液相の間では固液臨界現象が起きないこと、準一次元七角柱型氷と液相の間では 2950 MPa において固液臨界に達することを示し、臨界点を推定した。さらに、軸部分が中空の六角柱型準一次元氷 (INT(6,0)) は圧力が大きくなるとその中空部分に水分子が詰まる INT(6,0)pf 構造へ相転移し、圧力を上げていくとより多くの水分子が中へ詰まるようになることを確認した。

上記のような相挙動は、バルク系では観測されていない。バルク系の水では、低密度液体相および高密度液体相の存在が予測されているが、230 K 以下の過冷却状態であるため、実験で観測することが難しく、いわゆる”no man’s land”問題と呼ばれている。一方で、カーボンナノチューブ閉じ込め系の水では、すでに準一次元の六角柱型氷 (INT(6,0)) や七角柱型氷 (INT(7,0)) などが実験的に観測されており、大気圧条件下では、同様の直径の CNT について、単離された CNT 内での固液相転移現象が実験的に観測されている。そのため、本研究で予測された固液等容点や低密度液体相と高密度液体相の存在が近い将来実験的に観測されることが期待される。

さらに、本研究では、レプリカ交換 MD シミュレーションが閉じ込め系の相挙動を扱う際に有効な手段であることを示すことができた。高速化されたコードを用いれば、多数のレプリカを用いて広範囲の温度・圧力条件の探索を行うことができる。本研究で確認された準一次元閉じ込め系における水の相挙動に関してさらに詳細に解析を行うためには、CNT 直径を変えて計算を行うことが必要である。多少の課題はあるものの、本研究で仮定したなめらかな表面を持つ CNT においては、レプリカ交換アンブレラサンプリング MD シミュレーション [82] を利用することで、温度・圧力・特徴長さを含む 3 次元相図上を一度に広く探索するプログラムを開発することも可能である。密度分布関数をシミュレーション実行中に計算することで、WHAM により特徴長さを含む任意の条件での物理量を計算することが可能になる。その場合、数千から数万レプリカのシミュレーションを行うことが必要になることが考えられるため、プログラムの高速化の重要性はますます大きくなる。また、本研究では千以上のヒストグラムを用いて WHAM の計算を行っているが、多数のヒストグラムを一度に処理する場合、反復計算が非常に長くなることがわかっているため、解析プログラムの並列化や効率的な手法の開発が必要になると考えられる。

謝辞

本研究を遂行し、学位論文をまとめるあたり、多くの方からご支援とご指導を賜りましたので、ここに感謝の意を表したいと思います。本研究は、著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程在学中に、同大学理工学部泰岡顕治教授の指導のもとに行いました。研究に当たり、学部生として研究室に配属されてからの6年間と単位取得退学をしてからの2年間、泰岡顕治教授には多大なご支援とご指導をいただきましたことに深く感謝いたします。おかげさまで研究生生活に関してのみならず、人とのつきあい方や人生に対する考え方など、様々な面で成長することができました。学生生活で培ったものを活かしてこれから一人前の博士として生活を送っていこうと思っています。

そして、学位審査にあたり副査を引き受けてくださいました天野英晴教授、安藤景太専任講師、明治大学の光武亜代理准教授に感謝申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたっては、ネブラスカ大学リンカーン校の Xiao Cheng Zeng 教授にも多大なご指導とご支援をいただき、閉じ込め系の水に関して多くの議論をしていただきました。洗練された研究のまとめ方を見せていただいたことやネブラスカでの長期滞在は、学位取得にあたってなくてはならない経験でした。御礼申し上げます。

電気通信大学の成見哲教授には、計算最適化の進め方から、性能を引き出すための議論、成果のまとめ方まで多岐にわたりご指導いただきました。

博士課程を過ごすにあたっては、グローバル環境システムリーダー (GESL) プログラムとそれを支える教員の方々に大変お世話になりました。GESL プログラムのコーディネーターであります清水康教授と植田利久教授には、プログラムの理念や教育方針を通して自分の未来を作っていくための指針を教えてくださいました。マイナー研究の指導教官としてご指導いただきました倉林修一講師には GESL プログラムのマイナー研究を進める上での議論を通して、研究者として貫くべき態度などを教えてくださいました。三上益弘特任教授には分子動力学シミュレーションに関する議論から GESL プログラムでのインターンシップ等でのご支援まで様々なことでご指導いただきました。東京理科大学の秋元琢磨准教授には、泰岡研でのポストドク時代から GESL の特任教授までの長い間、研究に対する考え方や議論の中で鋭いご指摘をいただきました。その他、GESL プログラムを支えるたくさんの方のご尽力によって、RA として後期博士課程を過ごすことができました。大変感謝しております。二つの研究科をまたがってたくさんの優秀なプログラム生と一緒に議論や活動を行ったことは、自身の幅と視野を広げる助けとなりま

した。

また、本研究遂行にあたっては、若手研究者育成ものづくり特別事業の補助によって、GESL プログラムでの滞在に加え、2 度のネブラスカ大学への長期滞在ができたことは Xiao Cheng Zeng 教授のグループとの共同研究をさらに進める一助となりました。

現職の上司であります理化学研究所の牧野淳一郎チームリーダーは、学位取得が遅れている私をチームに迎え入れてくださり、この 2 年間仕事をしながら学位論文を執筆することを支援していただきました。

そして、泰岡研で研究生生活をしていく上でも、様々な方にお世話になりました。後期博士課程の期間を一緒に過ごしました高岩大輔博士、土居英男博士、Paul Brumby 博士、澁谷泰蔵博士、平塚将起博士、山本詠士博士、Winarto 博士、湯原大輔博士、友部勝文博士、野澤拓磨君、山田基君、井上堅斗君、西村龍斗君、山光隆一君、森田一軌君、今井尚子さん、阿由葉翔君、入江将大君、長谷川智大君、中村真二郎君、九十九ケビン慶之君に感謝いたします。特に湯原大輔博士と野澤拓磨君には、本論文執筆においても多大にお世話になりました。

最後になりますが、長く学生生活を続けるに当たって多大な支援をしてくれた両親や家族、特に祖母にこの場を借りて感謝をしたいと思います。私の研究活動の進展を本当に楽しみにしてくれていて、家族がうれしそうにしてくれる姿はいつも励みになりました。本当にありがとう。

参考文献

- [1] C. Lobban, J. Finney, and W. Kuhs, “The structure of a new phase of ice,” Nature, vol. 391, pp. 268–270, 1998.
- [2] C. G. Salzmann, P. G. Radaelli, A. Hallbrucker, E. Mayer, and J. L. Finney, “The preparation and structures of hydrogen ordered phases of ice,” Science, vol. 311, no. 5768, pp. 1758–61, 2006.
- [3] A. Falenty, T. C. Hansen, and W. F. Kuhs, “Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate,” Nature, vol. 516, no. 7530, pp. 231–233, 2014.
- [4] L. Del Rosso, M. Celli, and L. Ulivi, “New porous water ice metastable at atmospheric pressure obtained by emptying a hydrogen-filled ice,” Nature Communications, vol. 7, p. 13394, 2016.
- [5] O. Mishima, L. Calvert, and E. Whalley, “Melting ice’I at 77 k and 10 kbar: a new method of making amorphous solids,” Nature, vol. 310, pp. 393–395, 1984.
- [6] R. Hemley, L. Chen, and H. Mao, “New transformations between crystalline and amorphous ice,” Nature, vol. 338, pp. 638–640, 1989.
- [7] O. Mishima, L. Calvert, and E. Whalley, “An apparently first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure,” Nature, vol. 314, no. 6006, pp. 76–78, 1985.
- [8] J. Tse, D. Klug, C. Tulk, I. Swainson, and E. Svensson, “The mechanisms for pressure-induced amorphization of ice Ih,” Nature, vol. 400, pp. 647–649, 1999.
- [9] O. Mishima and H. Stanley, “The relationship between liquid, supercooled and glassy water,” Nature, vol. 396, pp. 329–335, 1998.
- [10] T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, and E. Mayer, “A second distinct structural “state” of high-density amorphous ice at 77 k and 1 bar,” Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 3, no. 24, pp. 5355–5357, 2001.
- [11] J. Finney, D. Bowron, A. Soper, T. Loerting, E. Mayer, and A. Hallbrucker, “Structure of a new dense amorphous ice,” Physical Review Letters, vol. 89, no. 20, p. 205503, 2002.
- [12] P. G. Debenedetti, “Supercooled and glassy water,” Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 15, no. 45, p. R1669, 2003.
- [13] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. Stanley, “Phase behaviour of metastable water,” Nature, vol. 360, no. 6402, pp. 324–328, 1992.

- [14] H. Tanaka, "A self-consistent phase diagram for supercooled water," *Nature*, vol. 380, pp. 328–330, 1996.
- [15] P. H. Poole, R. K. Bowles, S. Ivan, and F. Sciortino, "Free energy surface of ST2 water near the liquid-liquid phase transition." *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 3, p. 034505, 2013.
- [16] F. Smallenburg, L. Filion, and F. Sciortino, "Erasing no-man's land by thermodynamically stabilizing the liquid-liquid transition in tetrahedral particles," *Nature Physics*, vol. 10, pp. 653–657, 2014.
- [17] J. C. Palmer, F. Martelli, Y. Liu, R. Car, A. Z. Panagiotopoulos, and P. G. Debenedetti, "Metastable liquid-liquid transition in a molecular model of water," *Nature*, vol. 510, no. 7505, pp. 385–8, 2014.
- [18] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Phase transition for a hard sphere system," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, no. 5, pp. 1208–1209, 1957.
- [19] K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka, and X. C. Zeng, "Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes," *Nature*, vol. 412, pp. 802–805, 2001.
- [20] J. Bai, J. Wang, and X. C. Zeng, "Multiwalled ice helixes and ice nanotubes," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 103, no. 52, pp. 19 664–19 667, 2006.
- [21] D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka, "Phase diagram of water in carbon nanotubes," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 105, no. 1, pp. 39–43, 2008.
- [22] K. Mochizuki and K. Koga, "Solid-liquid critical behavior of water in nanopores," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 112, no. 27, pp. 8221–8226, 2015.
- [23] K. Koga, X. C. Zeng, and H. Tanaka, "Freezing of confined water: A bilayer ice phase in hydrophobic nanopores," *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 26, pp. 5262–5265, 1997.
- [24] K. Koga, R. D. Parra, H. Tanaka, and X. C. Zeng, "Ice nanotube: What does the unit cell look like?" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 12, pp. 5037–5040, 2000.
- [25] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, and K. Matsuda, "Phase transition in confined water inside carbon nanotubes," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 71, no. 12, pp. 2863–2866, 2002.
- [26] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki, and Y. Okabe, "Ordered water inside carbon nanotubes: formation of pentagonal to octagonal ice-nanotubes," *Chemical Physics Letters*, vol. 401, no. 4-6, pp. 534–538, 2005.
- [27] P. Ball, "New horizons in inner space," *Nature*, vol. 361, no. 6410, pp. 297–297, 1993.
- [28] K. Jinesh and J. Frenken, "Experimental evidence for ice formation at room temperature." *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 3, p. 036101, 2008.

- [29] K. V. Agrawal, S. Shimizu, L. W. Drahushuk, D. Kilcoyne, and M. S. Strano, "Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes," *Nature Nanotechnology*, vol. 12, pp. 267–273, 2017.
- [30] U. Landman, W. D. Luedtke, R. N. Barnett, C. L. Cleveland, M. W. Ribarsky, E. Arnold, S. Ramesh, H. Baumgart, A. Martinez, and B. Khan, "Faceting at the silicon (100) crystal-melt interface: Theory and experiment," *Physical Review Letters*, vol. 56, pp. 155–158, Jan 1986.
- [31] J. R. Morris and X. Song, "The melting lines of model systems calculated from coexistence simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 21, pp. 9352–9358, 2002.
- [32] S. Yoo, X. C. Zeng, and J. R. Morris, "The melting lines of model silicon calculated from coexisting solid - liquid phases," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 3, pp. 1654–1656, 2004.
- [33] J. Wang, S. Yoo, J. Bai, J. R. Morris, and X. C. Zeng, "Melting temperature of ice Ih calculated from coexisting solid-liquid phases," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 3, p. 036101, 2005.
- [34] R. García Fernández, J. L. F. Abascal, and C. Vega, "The melting point of ice Ih for common water models calculated from direct coexistence of the solid-liquid interface," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 14, p. 144506, 2006.
- [35] R. W. Zwanzig, "High-temperature equation of state by a perturbation method. I. nonpolar gases," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 8, pp. 1420–1426, 1954.
- [36] D. A. Kofke, "Solid-fluid coexistence in binary hard sphere mixtures by semigrand monte carlo simulation," *Molecular Simulation*, vol. 7, no. 5-6, pp. 285–302, 1991.
- [37] —, "Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 5, pp. 4149–4162, 1993.
- [38] —, *Semigrand Canonical Monte Carlo Simulation; Integration Along Coexistence Lines*. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [39] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)*. San Diego: Academic Press, 2002.
- [40] B. A. Berg and T. Neuhaus, "Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions," *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 9–12, Jan 1992.
- [41] K. Hukushima and K. Nemoto, "Exchange monte carlo method and application to spin glass simulations," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 65, no. 6, pp. 1604–1608, 1996.
- [42] Y. Sugita and Y. Okamoto, "Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding," *Chemical Physics Letters*, vol. 314, no. 1-2, pp. 141–151, 1999.
- [43] T. Okabe, M. Kawata, Y. Okamoto, and M. Mikami, "Replica-exchange monte carlo method for the isobaric-isothermal ensemble," *Chemical Physics Letters*, vol. 335, no. 5-6, pp. 435–439, 2001.

- [44] A. Ferrenberg and R. Swendsen, “New monte carlo technique for studying phase transitions,” Physical Review Letters, vol. 61, no. 23, pp. 2635–2638, 1988.
- [45] —, “Optimized monte carlo data analysis,” Physical Review Letters, vol. 63, no. 12, pp. 1195–1198, 1989.
- [46] T. Kaneko, J. Bai, K. Yasuoka, A. Mitsutake, and X. C. Zeng, “New computational approach to determine liquid-solid phase equilibria of water confined to slit nanopores,” Journal of Chemical Theory and Computation, vol. 9, no. 8, pp. 3299–3310, 2013.
- [47] —, “Liquid-solid and solid-solid phase transition of monolayer water: High-density rhombic monolayer ice,” The Journal of Chemical Physics, vol. 140, p. 184507, 2014.
- [48] Q. Lu, J. Kim, J. D. Farrell, D. J. Wales, and J. E. Straub, “Investigating the solid-liquid phase transition of water nanofilms using the generalized replica exchange method,” The Journal of Chemical Physics, vol. 141, no. 18, p. 18C525, 2014.
- [49] S. Han, M. Choi, P. Kumar, and E. H. Stanley, “Phase transitions in confined water nanofilms,” Nature Physics, vol. 6, no. 9, pp. 685–689, 2010.
- [50] “CUDA,” <https://developer.nvidia.com/cuda-zone>.
- [51] “OpenCL,” <https://www.khronos.org/opencl>.
- [52] “OpenACC,” <https://www.openacc.org>.
- [53] “OpenMP,” <https://www.openmp.org>.
- [54] J. E. Stone, J. C. Phillips, P. L. Freddolino, D. J. Hardy, L. G. Trabuco, and K. Schulten, “Accelerating molecular modeling applications with graphics processors,” Journal of Computational Chemistry, vol. 28, no. 16, pp. 2618–40, 2007.
- [55] M. J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J. C. Smith, B. Hess, and E. Lindahl, “Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers,” SoftwareX, vol. 1-2, pp. 19–25, 2015.
- [56] R. Salomon-Ferrer, D. A. Case, and R. C. Walker, “An overview of the amber biomolecular simulation package,” Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, vol. 3, no. 2, pp. 198–210, 2012.
- [57] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” Journal of Computational Physics, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [58] J. N. イスラエルアチヴィリ, 分子間力と表面力第2版. 朝倉書店, 1992, 近藤保, 大島広行訳.
- [59] E. P. P., “Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale,” Annalen der Physik, vol. 369, no. 3, pp. 253–287, 1921.
- [60] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, “Particle mesh ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for ewald sums in large systems,” The Journal of Chemical Physics, vol. 98, no. 12, pp. 10 089–10 092, 1993.
- [61] I. Ohmine, H. Tanaka, and P. G. Wolynes, “Large local energy fluctuations in water. II. coop-

- erative motions and fluctuations,” The Journal of Chemical Physics, vol. 89, no. 9, pp. 5852–5860, 1988.
- [62] J. D. Bernal and R. H. Fowler, “A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions,” The Journal of Chemical Physics, vol. 1, no. 8, pp. 515–548, 1933.
- [63] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, “Comparison of simple potential functions for simulating liquid water,” The Journal of Chemical Physics, vol. 79, no. 2, pp. 926–935, 1983.
- [64] J. Abascal, E. Sanz, G. R. Fernández, and C. Vega, “A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice,” The Journal of Chemical Physics, vol. 122, no. 23, p. 234511, 2005.
- [65] J. Abascal and C. Vega, “A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005,” The Journal of Chemical Physics, vol. 123, no. 23, p. 234505, 2005.
- [66] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, and J. L. Aragones, “What ice can teach us about water interactions: a critical comparison of the performance of different water models,” Faraday Discussions, vol. 141, pp. 251–276, 2009.
- [67] H. Okumura, S. G. Itoh, and Y. Okamoto, “Explicit symplectic integrators of molecular dynamics algorithms for rigid-body molecules in the canonical, isobaric-isothermal, and related ensembles,” The Journal of Chemical Physics, vol. 126, no. 8, p. 084103, 2007.
- [68] S. W. R. Hamilton, “Lxxviii. on quaternions; or on a new system of imaginaries in algebra,” The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 25, no. 169, pp. 489–495, 1844.
- [69] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” The Journal of Chemical Physics, vol. 81, no. 1, p. 511, 1984.
- [70] J. Bai and X. C. Zeng, “Polymorphism and polyamorphism in bilayer water confined to slit nanopore under high pressure,” Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 109, no. 52, pp. 21 240–21 245, 2012.
- [71] B. A. Berg, Marcov Chain Monte Carlo Simulations And Their Statistical Analysis. Singapore: World Scientific Publishing, 2004.
- [72] M. Oikawa, A. Kawai, K. Nomura, K. Yasuoka, K. Yoshikawa, and T. Narumi, “DS-CUDA: A middleware to use many gpus in the cloud environment,” in 2012 SC Companion: High Performance Computing, Networking Storage and Analysis, Nov 2012, pp. 1207–1214.
- [73] C. Muguruma, Y. Okamoto, and M. Mikami, “New approach to the first-order phase transition of Lennard-Jones fluids,” The Journal of Chemical Physics, vol. 120, no. 16, pp. 7557–63, 2004.
- [74] —, “Multicanonical monte carlo calculation of the first-order phase transition of Lennard-Jones fluids,” Croatica Chemica Acta, vol. 80, no. 2, pp. 203–209, 2007.

- [75] T. Kaneko, A. Mitsutake, and K. Yasuoka, “Multibaric-multithermal ensemble study of liquid-solid phase transition in lennard-jones particles,” Journal of the Physical Society of Japan, vol. 81, p. SA014, 2012.
- [76] J. Gross, W. Janke, and M. Bachmann, “Massively parallelized replica-exchange simulations of polymers on GPUs,” Computer Physics Communications, vol. 182, no. 8, pp. 1638–1644, 2011.
- [77] H. Stanley, S. Buldyrev, and G. Franzese, “Liquid polymorphism: water in nanoconfined and biological environments,” Journal of Physics: Condensed Matter, 2010.
- [78] A. Nilsson and L. Pettersson, “The structural origin of anomalous properties of liquid water,” Nature Communications, vol. 6, no. 8998, 2015.
- [79] K. Kim, A. Späh, H. Pathak, F. Perakis, D. Mariedahl, A. Katrin, J. A. Sellberg, J. Lee, S. Kim, J. Park, K. Nam, T. Katayama, and A. Nilsson, “Maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water,” Science, vol. 358, no. 6370, pp. 1589–1593, 2017.
- [80] C. Lin, J. S. Smith, S. V. Sinogeikin, and G. Shen, “Experimental evidence of low-density liquid water upon rapid decompression,” Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 115, no. 9, pp. 2010–2015, 2018.
- [81] S. Challa, D. Landau, and K. Binder, “Finite-size effects at temperature-driven first-order transitions,” Physical Review B, vol. 34, no. 3, pp. 1841–1852, 1986.
- [82] Y. Sugita, A. Kitao, and Y. Okamoto, “Multidimensional replica-exchange method for free-energy calculations,” The Journal of Chemical Physics, vol. 113, no. 15, pp. 6042–6051, 2000.

付録

カノニカル分布の導出

粒子数 N ，体積 V の部分系が温度 T の巨大な熱浴 (粒子数 $N_{\text{bath}} \gg N$ ，体積 $V_{\text{bath}} \gg V$) に接している場合を考える．このとき，熱浴と部分系をあわせた全体はミクロカノニカルアンサンブル $(N_{\text{tot}}, V_{\text{tot}}, E_{\text{tot}})$ にある．このとき，熱浴のエネルギーを E_{bath} とすると，

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bath}} + E \quad (7.0.1)$$

が成り立つ．このとき，部分系に比べて熱浴が十分に大きい ($E_{\text{bath}} \gg E$) とする．系全体の状態の数 W_{tot} は熱浴と部分系の状態の数 W_{bath} と W から

$$W_{\text{tot}} = W_{\text{bath}}(N_{\text{bath}}, V_{\text{bath}}, E_{\text{tot}} - E) W(N, V, E) \quad (7.0.2)$$

と書ける．したがって，部分系がエネルギー E となる確率 $P(E)$ は

$$P(E) = \frac{W_{\text{bath}}(N_{\text{bath}}, V_{\text{bath}}, E_{\text{tot}} - E) W(N, V, E)}{W_{\text{tot}}} \quad (7.0.3)$$

である．ボルツマンの関係式から，

$$S_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E) = k_B \ln W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}} - E) \quad (7.0.4)$$

$$= k_B \ln W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}}) - \frac{dS}{dE} E \quad (7.0.5)$$

$$= k_B \ln W_{\text{bath}}(E_{\text{tot}}) - \frac{E}{T} \quad (7.0.6)$$

ただし，1 行目から 2 行目は $E_{\text{tot}} \gg E$ という仮定を用いている．

$$P(E) = \frac{W_{\text{bath}}(N_{\text{bath}}, V_{\text{bath}}, E_{\text{tot}}) W(N, V, E)}{W_{\text{tot}}} e^{-\beta E} \quad (7.0.7)$$

ここで，

$$\int_E P(E) dE = 1 \quad (7.0.8)$$

なので，

$$\frac{W_{\text{bath}}(N_{\text{bath}}, V_{\text{bath}}, E_{\text{tot}})}{W_{\text{tot}}} \int_E W(N, V, E) e^{-\beta E} dE = 1 \quad (7.0.9)$$

$$\frac{W_{\text{bath}}(N_{\text{bath}}, V_{\text{bath}}, E_{\text{tot}})}{W_{\text{tot}}} = \frac{1}{\int_E W(N, V, E) e^{-\beta E} dE} \quad (7.0.10)$$

となる．右辺の分母を $Z(T)$ とおくと，

$$P(E) = \frac{1}{Z(T)} W(N, V, E) e^{-\beta E}. \quad (7.0.11)$$